

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice PICON

Première Thèse

**RECHERCHES SUR LES MÉTHODES PHYSIQUES D'ANALYSE
APPLIQUÉES AUX ALLIAGES ANTIQUES**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 7 Juillet 1966 devant les Commissions d'Examen :

MM. Georges DEJARDIN Président

René PARIS

Pierre MICHEL

Raymond RICARD

} Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice PICON

Première Thèse

**RECHERCHES SUR LES MÉTHODES PHYSIQUES D'ANALYSE
APPLIQUÉES AUX ALLIAGES ANTIQUES**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 7 Juillet 1966 devant les Commissions d'Examen :

MM. Georges DEJARDIN Président

René PARIS

Pierre MICHEL

Raymond RICARD

} Examinateurs

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER .

Assesseurs .

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physiaue Générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

Professeurs (suite).

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire et théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire .

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C. S. U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale

Professeurs sans chaire (suite)

MM.	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences .

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint .

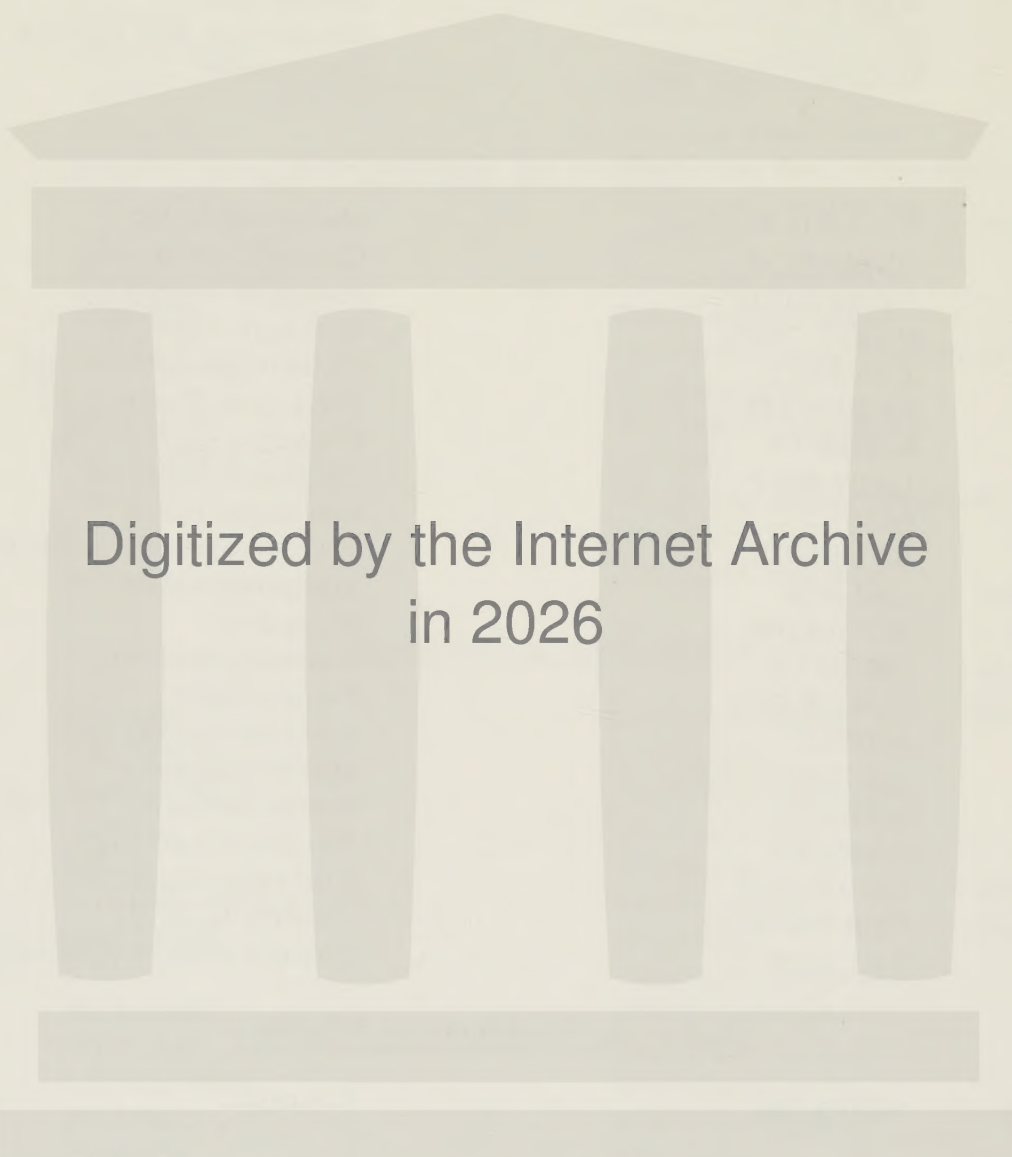
M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire

M.	ROUX
----	------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0034

Les membres du jury ont eu l'honneur de recevoir de la part de l'auteur, M. J. Bérardinelli, un ouvrage intitulé "Les principes de la philosophie" qui a été remis en leur possession par l'auteur. Les membres du jury ont eu l'honneur de lire l'ouvrage et de le trouver très intéressant et utile. Ils ont décidé de le recommander à la lecture de tous les philosophes et de le faire connaître à tous les lecteurs.

Le jury a également reçu de la part de l'auteur, M. J. Bérardinelli, un ouvrage intitulé "Les principes de la philosophie" qui a été remis en leur possession par l'auteur. Les membres du jury ont eu l'honneur de lire l'ouvrage et de le trouver très intéressant et utile. Ils ont décidé de le recommander à la lecture de tous les philosophes et de le faire connaître à tous les lecteurs.

A Josée Bérardinelli

Le jury a également reçu de la part de l'auteur, M. J. Bérardinelli, un ouvrage intitulé "Les principes de la philosophie" qui a été remis en leur possession par l'auteur. Les membres du jury ont eu l'honneur de lire l'ouvrage et de le trouver très intéressant et utile. Ils ont décidé de le recommander à la lecture de tous les philosophes et de le faire connaître à tous les lecteurs.

Le jury a également reçu de la part de l'auteur, M. J. Bérardinelli, un ouvrage intitulé "Les principes de la philosophie" qui a été remis en leur possession par l'auteur. Les membres du jury ont eu l'honneur de lire l'ouvrage et de le trouver très intéressant et utile. Ils ont décidé de le recommander à la lecture de tous les philosophes et de le faire connaître à tous les lecteurs.

Le jury a également reçu de la part de l'auteur, M. J. Bérardinelli, un ouvrage intitulé "Les principes de la philosophie" qui a été remis en leur possession par l'auteur. Les membres du jury ont eu l'honneur de lire l'ouvrage et de le trouver très intéressant et utile. Ils ont décidé de le recommander à la lecture de tous les philosophes et de le faire connaître à tous les lecteurs.

Mes sentiments de très respectueuse reconnaissance vont d'abord à Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Membre Correspondant de l'Institut, qui a bien voulu accorder son intérêt à ce travail - Les toutes premières recherches effectuées en France sur les méthodes physiques d'analyses et sur leur application au domaine de l'Archéologie et de la Numismatique ont bénéficié de ses très précieux encouragements - Qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse gratitude pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur R. RICARD, Doyen de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et me permettre ainsi de mener à bien ce travail.

Je tiens également à exprimer à Monsieur le Professeur R. PARIS, mon parrain de recherche au C.N.R.S., et à Monsieur le Professeur P. MICHEL, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse, l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie tout spécialement Mademoiselle J. CONDAMIN, Chargée de Recherche au C.N.R.S., dont les conseils et l'aide m'ont été particulièrement précieux.

Que Monsieur le Professeur J. GUEY, Directeur à l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, qui est à l'origine de ces recherches, trouve ici l'expression de mes très sincères remerciements.

Ceux-ci vont également à Monsieur le Professeur J. LAFAURIE, Directeur au Cabinet des Médailles, ainsi qu'à Monsieur H. SEYRIG, Membre de l'Institut, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Monsieur J. TOUSSET, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Lyon a bien voulu accepter dans son Laboratoire et diriger Monsieur et Madame G. PACHIAUDI dans leurs recherches sur les méthodes d'activation. Qu'ils en soient bien vivement remerciés.

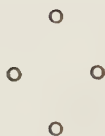
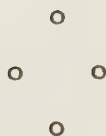


TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE I - Etude des caractéristiques de l'appareillage utilisé pour le dosage des constituants majeurs d'alliages de Cuivre et d'Argent, en Spectro- graphie d'étincelle	1
CHAPITRE II - Dosage des constituants majeurs d'alliages modernes de Cuivre et d'Argent, en Spectro- graphie d'étincelle	13
CHAPITRE III - Etude de quelques propriétés des alliages mo- nétaires antiques en relation avec les problè- mes d'analyse.	
A - Texture des flans monétaires	65
B - Modifications subies par l'alliage au cours du temps	81
CHAPITRE IV - Dosage des constituants majeurs d'alliages antiques de Cuivre et d'Argent, en Spectrogra- phie d'étincelle	95
CHAPITRE V - Dosage des constituants majeurs d'alliages de Cuivre et d'Argent, en Fluorescence X	123

	pages
CHAPITRE VI - Dosage des constituants majeurs d'alliages de Cuivre et d'Argent, par Activation.....	153
CHAPITRE VII - Etude des impuretés métalliques dans les alliages antiques de Cuivre et d'Argent ...	159
CONCLUSION	187
BIBLIOGRAPHIE	189



INTRODUCTION

L'application des méthodes physiques et chimiques au domaine de la recherche archéologique a eu pour conséquence première la multiplication des analyses d'objets antiques. La majeure partie de ces analyses ont été faites par voie chimique, ce qui a restreint considérablement leur extension, par suite de leur caractère destructif. Le développement actuel des recherches dans le domaine des techniques de l'antiquité, de même que la nécessité plus vivement ressentie d'études statistiques, ont donné aux méthodes physiques d'analyse un nouvel intérêt pour l'étude des documents anciens. Malheureusement les conditions d'application de ces méthodes n'ont presque pas été étudiées alors que paradoxalement les méthodes chimiques pour lesquelles les problèmes ne sont pas différents qu'il s'agisse d'alliages modernes ou anciens, ont été discutées en de nombreuses publications. De cet état de fait résultent des erreurs souvent graves qui risquent d'autant plus de passer inaperçues qu'il n'y a guère de vérification possible lorsqu'on est contraint à n'employer que des méthodes non destructives. Aussi, avons-nous cherché dans ce travail, à mettre en évidence les raisons des échecs rencontrés, en même temps que nous nous efforçons de définir le domaine d'application des différentes méthodes physiques d'analyses et les conditions requises pour parvenir à une estimation correcte des compositions étudiées. L'exemple choisi, celui des alliages argent cuivre, permet une généralisation aux autres alliages antiques.

o

o o

o

CHAPITRE I

ETUDE DES CARACTERISTIQUES DE L'APPAREILLAGE UTILISE POUR LE DOSAGE DES CONSTITUANTS MAJEURS D'ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT, EN SPECTROGRAPHIE D'ETINCELLE.

La spectrographie d'étincelle est une des méthodes qui se prête apparemment le mieux aux analyses non destructives d'objets anciens : sa souplesse d'utilisation reste inégalée et ne peut même être comparée à celle d'aucune autre méthode non destructive, telle la fluorescence X ou l'analyse par activation.

Le choix des paramètres qui déterminent les conditions d'excitation, de même que le choix des courbes de dosage, doit tenir compte d'un certain nombre de caractères qui sont propres aux analyses des objets anciens et qui n'interviennent pas dans l'élaboration des méthodes utilisées pour les alliages modernes. Nous aurons d'ailleurs plus d'une fois l'occasion de souligner les causes d'erreurs graves qui résultent de l'application - faite sans discernement - des méthodes physiques mises au point en vue de l'analyse des alliages modernes, au cas des alliages antiques.

Nous passerons successivement en revue les problèmes généraux qui touchent aux conditions électriques et aux conditions géométriques dans l'excitation des spectres, et nous donnerons les caractéristiques majeures de l'appareillage utilisé.

CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DU CIRCUIT D'ETINCELLE.-

Le circuit électrique de l'étincelle, schématisé figure 1, se caractérise par l'absence de dispositif régulateur pour la décharge. De

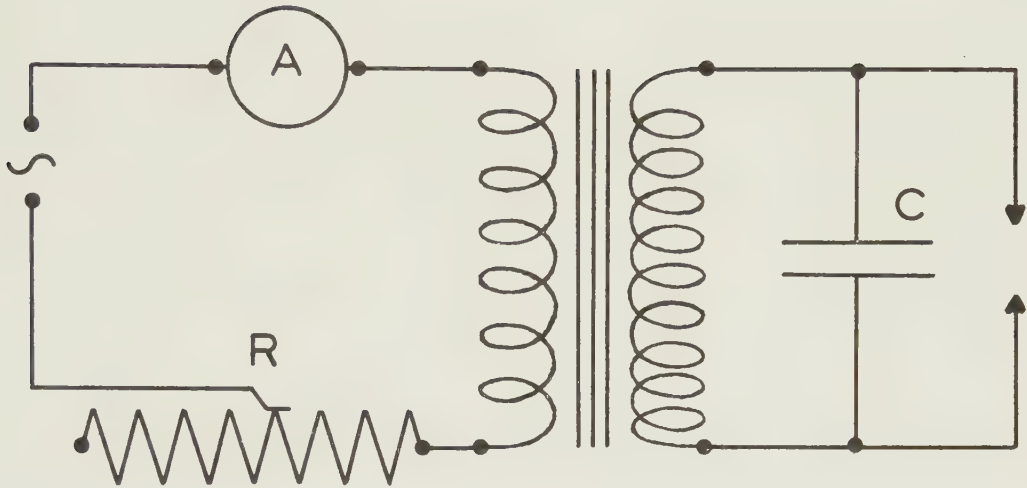
nombreuses études ayant en effet montré que le contrôle de l'étincelle n'améliorait pas la reproductibilité des spectres (26, 61, 84, 93) surtout pour des essais répartis sur une longue période de temps, nous avons préféré un dispositif d'étincelles non commandées qui, de plus, est exempt de tous les inconvénients de réglage et de dérive, fréquents dans les sources du type Feussner (32). Par contre une stabilisation de tension pour l'alimentation du circuit primaire est indispensable.

Une résistance variable intercalée entre le stabilisateur et le transformateur permet de ramener à 95 volts environ la tension efficace aux bornes de l'enroulement primaire. Avec les valeurs choisies pour la résistance, la capacité et la self du circuit secondaire - valeurs que nous justifierons plus loin - l'échauffement de l'échantillon soumis à l'analyse est alors négligeable. Cependant il convient à ce propos de bien distinguer l'échauffement, effectivement négligeable, de l'échantillon dans sa masse, et l'échauffement superficiel, qui d'ailleurs est une des causes majeures de la très faible élévation de température constatée globalement. Cet échauffement, qui résulterait principalement du choc des particules chargées sur la surface de l'électrode, est suffisant pour produire une volatilisation instantanée du métal au point d'impact (64, 66, 97). Bien que normalement l'étincelle se déplace sans cesse, ce qui réduit d'autant l'échauffement superficiel en chaque point de la zone étincelée, nous avons constaté des modifications structurales très importantes dans la partie superficielle du métal, sous la zone touchée par l'étincelle.

Dans le cas des monnaies argent-cuivre qui constituent la plus grande partie du matériel étudié ici, la région étincelée est le siège d'une recristallisation superficielle se traduisant par une augmentation importante de la taille des grains de l'alliage ainsi que par la disparition des orientations préférentielles éventuellement présentes. Vu l'importance des données fournies par l'étude des surfaces, pour la connaissance des techniques employées dans l'antiquité (35, 76, 100, 103), il y a là un aspect de la spectrographie d'étincelle qui ne doit pas être méconnu lorsqu'on décide d'effectuer une série d'étincelages sur des objets antiques.

Dans le circuit secondaire, le choix d'une self additionnelle nulle est rendu presque obligatoire pour l'analyse des alliages antiques, notamment par suite de l'incertitude où l'on est souvent de la nature des traitements métallurgiques subis. Il est en effet bien connu que c'est en diminuant l'inductance du circuit secondaire que se manifestent le moins

Figure 1



les effets liés à l'histoire métallurgique des alliages (27, 30, 89), en même temps que se trouvent favorisés les hauts niveaux d'énergie (22, 75). Les deux phénomènes ont pour cause principale l'augmentation de l'amortissement, consécutive à la diminution de l'inductance (71) ; la plus grande partie de l'énergie dissipée pendant la décharge - énergie proportionnelle à la capacité C - est dépensée durant la première oscillation, qui est à haute tension, ce qui favorise les raies d'étincelle au détriment des raies d'arc et minimise les variations énergétiques dues aux états structuraux différents. Le même raisonnement est applicable aux états de surface, lesquels ont une importance exceptionnelle pour l'analyse des objets antiques, ainsi que nous le montrerons. Enfin c'est toujours par un mécanisme du type décrit plus haut, que s'explique la diminution de l'effet de tiers élément quand la self est très faible (99, 105). Or c'est là un point qui doit être regardé avec une attention particulière même lorsqu'il ne s'agit que d'alliages habituellement considérés comme binaires. En effet, les alliages antiques ont souvent des impuretés métalliques importantes dont les effets sur l'émission des constituants majeurs peuvent ne pas être négligeables, sous certaines conditions d'excitation par ailleurs tout à fait satisfaisantes pour des alliages modernes. Notons par exemple que les alliages de cuivre et d'argent ont très fréquemment dans l'Antiquité une proportion globale des trois impuretés majeures, Au, Pb, Sn, atteignant quelques pourcents (25).

A côté des avantages évidents que présente une réduction importante de la self, on se doit de signaler l'augmentation du fond continu qui résulte de cette diminution d'inductance (75) ; mais le fond continu reste peu gênant, tant qu'il ne s'agit que de l'analyse des constituants majeurs. Nous en reparlerons donc seulement à propos de l'analyse des impuretés où le problème se pose réellement, car la diminution de la self a aussi pour effet de favoriser l'émission des raies à hauts niveaux d'énergie aux dépens des bas niveaux, or ces derniers comprennent justement toutes les raies ultimes d'impuretés (68).

Tenant compte de la self résiduelle L, de l'ordre de $5 \mu H$, on est contraint de choisir une capacité relativement faible pour que soit respectée la condition de décharge oscillante $R^2 < \frac{4 L}{C}$. Le condensateur utilisé a une capacité d'environ $0,003 \mu F$ et le circuit secondaire ne

comporte pas de résistance additionnelle. Enfin, la tension efficace à la sortie du transformateur est de 15.000 Volts. Dans ces conditions les modifications structurales dues à l'échauffement superficiel - modifications signalées précédemment - ne s'étendent pas au delà de quelques dizaines de microns.

CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DE L'ETINCELLE. -

Les deux facteurs principaux qui peuvent être examinés sont la forme des électrodes et la distance explosive.

Sur le premier point, notons que l'électrode inférieure est toujours constituée par l'objet à analyser qui peut être assimilé à une surface grossièrement plane dans la région étincelée. Pour l'électrode supérieure nous utilisons la technique classique de la contre électrode de graphite : cylindre de 6,35 mm de diamètre dont l'extrémité est taillée en cône avec un angle au sommet de 90° - graphite qualité 207 de la Société Carbone-Lorraine.

Si la forme des électrodes est pratiquement imposée par la nature des analyses à effectuer, par contre la détermination de la distance inter-électrodes optimale peut poser quelques problèmes. Là encore il s'agit de questions qui ne se rencontrent que lors des analyses d'objets anciens et qui sont toutes liées à la difficulté où l'on se trouve de maintenir constante la distance explosive. En effet, dans le cas des monnaies par exemple, il est difficile d'empêcher l'étincelle de jaillir tantôt sur les parties en relief, tantôt dans les creux, quand encore elle ne se fixe pas préférentiellement sur certaines aspérités augmentant ainsi les risques dus à l'hétérogénéité des alliages. Par ailleurs il faut également tenir compte du rôle d'écran joué par ces mêmes reliefs : ceux-ci peuvent masquer la partie inférieure de la colonne d'étincelle, or on sait que la "composition spectrale" de cette colonne varie beaucoup lorsqu'on se déplace d'une électrode à l'autre (104). Comme la présence de reliefs, et particulièrement celle des figures et légendes monétaires, est un caractère imposé, on a cherché à mettre en évidence les perturbations qui pouvaient en résulter au cours de l'analyse.

Pour cela nous faisons varier la distance explosive en maintenant l'électrode supérieure fixe, l'électrode inférieure étant constituée par des plaquettes d'alliages modernes de cuivre et d'argent.

Afin de se rendre compte des écarts de titre pouvant résulter des variations de distance explosive, on a déterminé dans le cas de l'alliage à 68,0 % d'argent - alliage qui se situe au milieu de la gamme étudiée - la concentration apparente en argent pour chacune des distances inter-électrodes. Dans ce but, les grandeurs analytiques habituelles (différences d'efficiences selon Breckpot, définies au chapitre II) ont été mesurées sur les spectres correspondant à chacune de ces distances et leurs valeurs reportées sur les courbes de dosage établies pour la distance de 3,5 mm, distance qui sera celle que nous choisirons plus tard pour le reste de nos mesures. Les titres obtenus ainsi, pour les différents couples de raies d'analyse étudiés au chapitre suivant, sont rassemblés sur le tableau I. Chaque titre est la moyenne des déterminations effectuées sur 5 spectres.

Il convient de ne pas donner aux chiffres précédents une valeur trop absolue. En effet la variation apparente de titre dépend beaucoup du dispositif d'éclairement de la fente du spectrographe : les chiffres du Tableau I ont été obtenus avec le montage classique du spectrographe Nouvelle-Zélande de Jobin-Yvon (pour les caractéristiques, voir plus loin, même chapitre). Par ailleurs ces mêmes variations du titre en fonction de la distance inter-électrodes dépendent également, pour un montage donné, des pourcentages de cuivre et d'argent de l'alliage étudié ; en particulier quand on va vers les titres élevés en argent, le sens des écarts arrive à s'inverser, pour tous les couples de raies étudiés.

On peut faire des remarques analogues sur le caractère très relatif des chiffres qui correspondent à l'effet d'écran dû aux reliefs. Dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres et avec des reliefs ne dépassant pas 0,5 mm, les variations de titre n'atteindraient cependant jamais 2 % en valeur absolue.

Quoi qu'il en soit, toutes ces variations restent faibles, surtout si l'on considère que les écarts de distance de plus d'un demi-millimètre sont rares. Analytiquement de telles variations de titre sont négligeables vis-à-vis des fluctuations provenant de l'état de surface

TABLEAU I

Couples de raies d'analyse	Titres apparents de l'alliage à 68,0 % d'argent pour différentes distances inter-électrodes. (distances en mm, de 1,2 à 6 mm)						
	1,2	2,0	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
<u>AgII 2756</u> <u>CuII 2544</u>	65,4	65,4	67,4	68,0	68,6	69,3	71,1
<u>AgII 2660</u> <u>CuII 2544</u>	60,2	62,1	67,1	68,0	68,9	70,6	72,8
<u>AgII 2535</u> <u>CuII 2544</u>	64,9	65,5	67,4	68,0	68,6	69,8	72,7
<u>AgII 3382</u> <u>CuI 3247</u>	68,9	67,5	67,0	68,0	68,0	67,1	67,2
<u>AgII 2462</u> <u>CuII 2529</u>	71,4	67,6	68,4	68,0	67,6	67,6	65,6

(fluctuations que nous étudierons tout particulièrement au chapitre IV). Il n'y a que dans le cas, relativement rare, d'analyses effectuées sur des surfaces parfaitement décapées, où il serait nécessaire de tenir compte des effets de relief. Enfin il serait assez illusoire de considérer la plus ou moins grande sensibilité des raies aux variations de distances explosives, comme le facteur principal du choix d'un couple d'analyse.

On doit noter cependant que d'une façon générale les raies d'arc sont moins sujettes à variations que les raies d'étincelle : constatation qui doit être rapprochée des observations montrant une localisation différente des raies d'arc et des raies d'étincelle (75, 104). Aussi peut-on penser qu'avec d'autres dispositifs d'éclairement, particulièrement avec ceux qui sélectionnent une région donnée de la colonne d'étincelle, les variations apparentes du titre pourraient être beaucoup plus importantes. Les mesures précédentes représentent donc surtout une vérification préalable qui doit être refaite pour chaque dispositif d'éclairement.

Signalons enfin que l'intensité absolue des raies est beaucoup plus sensible aux variations de la distance explosive que ne le sont les rapports d'intensité entre raies différentes. On peut donner comme exemple de ce fait les densités optiques de quatre des raies citées au Tableau I, deux raies d'étincelle et deux raies d'arc, qui représentent assez bien l'ensemble des phénomènes observés. Chacune des densités portées sur le tableau II est la moyenne des mesures effectuées sur 5 spectres. Pour les raies d'arc, les mesures ont été faites sur une portion du spectre prise avec un temps de pose $(2,51)^4$ fois plus faible que celui de la partie du spectre où les raies d'étincelles ont été mesurées.

On constate d'une manière très générale un maximum des intensités pour des distances explosives allant de trois à quatre millimètres. Ce maximum est bien marqué pour les raies d'étincelle, plus que pour les raies d'arc, ces dernières étant moins sensibles aux variations des conditions électriques entraînées par la modification de distance entre les électrodes.

Cette stabilité des intensités entre trois et quatre millimètres de distance explosive, est une des raisons qui ont motivé notre choix pour une valeur égale à 3,5 mm, cela joint au fait qu'avec une telle distance on enregistre les radiations provenant de toutes les régions de la colonne d'étincelle, même si la distance explosive varie quelque peu.

TABLEAU II

Raies d'analyse	Densités optiques de raies de l'alliage à 68 % d'argent pour différentes distances inter-électrodes (distances en mm, de 1,2 à 6mm)						
	1,2	2,0	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
Ag II 2756	0,78	0,95	1,02	1,03	1,04	0,92	0,86
Cu II 2544	0,97	1,13	1,18	1,18	1,19	1,03	0,95
Ag I 3382	0,60	0,84	0,94	0,94	0,94	0,84	0,89
Cu I 3247	0,50	0,73	0,82	0,83	0,83	0,77	0,79

CARACTERISTIQUES OPTIQUES DES SPECTROGRAPHES. -

Nous avons utilisé successivement deux spectrographes dont les caractéristiques optiques sont du reste assez voisines. L'un et l'autre sont à dispersion moyenne, de l'ordre de 10 Å/mm vers 3000 Å .

A. - Le premier est un spectrographe à prisme de Cornu et optique de quartz.

L'objectif de chambre (également la lentille collimatrice) a une distance focale de 1 m pour les raies D du sodium. Le diamètre de l'objectif de chambre est de 60 mm.

Deux largeurs de fente sont utilisées : 20μ en analyse qualitative, 70μ en analyse quantitative.

Une lentille auxiliaire unique placée contre la fente réalise un éclaircissement uniforme de cette dernière. La lentille auxiliaire donne de la source une image située sur le prisme.

Les expositions sont faites à temps variable par la méthode du secteur tournant à échelons (vitesse de rotation : 600 tours/minute). Les temps d'exposition varient en progression géométrique de raison 2,51.

Le domaine spectral va de 2435 Å à 4050 Å , la longueur du spectre étant de 16,7 cm.

B. - Le second spectrographe est le modèle Nouvelle-Zélande de la Société Jobin-Yvon. C'est un spectrographe à prisme de Cornu dont l'optique comprise entre la fente et le prisme est constituée par deux miroirs ; au delà du prisme l'optique est en quartz.

L'objectif de chambre est triple et a 1,2 m de focale. Les diamètres des lentilles qui le constituent sont de 50 et 60 mm.

Largeurs de fente utilisées : 20μ en analyse qualitative, 75μ en analyse quantitative.

L'éclairement uniforme est assuré par une première lentille placée contre la fente et par une seconde lentille située à proximité de la source et qui forme une image de cette source entre les deux lentilles. Une troisième et dernière lentille située dans le plan de l'image est telle que les deux premières soient conjuguées par rapport à elle. Sont également conjugués, le prisme et cette troisième lentille (par rapport à la première).

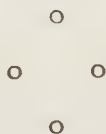
Le secteur tournant a les mêmes caractéristiques générales que le précédent.

Le domaine spectral va de $2280 \text{ \AA}$ à $4500 \text{ \AA}$, la longueur du spectre étant de 21 cm.

MESURE DES DENSITES OPTIQUES

Densitométrage par lecture sur galvanomètre : micro-densitomètre Huet de la Société Générale d'Optique.

Densitométrage sur enregistrements : spectroprojecteur Nouvelle-Calédonie de Jobin-Yvon, modifié pour l'enregistrement.



CHAPITRE II

DOSAGE DES CONSTITUANTS MAJEURS D'ALLIAGES MODERNES DE CUIVRE ET D'ARGENT EN SPECTROGRAPHIE D'ETINCELLE.

METHODE D'ETUDE DES SPECTRES. -

Le facteur analytique que nous déterminons sur chaque spectre est la différence d'efficiencia ΔS , mesurée à partir des courbes de calibrage de plaques, obtenues par la méthode du secteur à échelons (17, 18, 19, 20).

On sait que la densité optique d'une raie sur la plaque est donnée par une expression de la forme :

$$d = \gamma \log \frac{I \ t^p}{a}$$

Dans cette expression I est l'intensité de la radiation considérée, a est un coefficient qui dépend à la fois des unités employées, du montage optique, de l'émulsion photographique, de la longueur d'onde et des conditions de développement. Le temps d'exposition t est affecté d'un exposant p introduit par Schwarzschild pour tenir compte de la non réciprocity entre l'intensité (ou l'éclairement) et le temps (91). Enfin le coefficient γ qui représente la pente de la partie rectiligne de la courbe de calibrage et qui porte le nom de facteur de contraste, varie suivant l'émulsion et la longueur d'onde considérée. Pour des intensités I_{Ag} et I_{Cu} de deux raies données de l'Argent et du Cuivre, les densités optiques correspondantes seront fixées par les relations :

$$d_{Ag} = \gamma_1 \log \frac{I_{Ag} t^{p_1}}{a_1}$$

$$d_{Cu} = \gamma_2 \log \frac{I_{Cu} t^{p_2}}{a_2}$$

Si les deux raies de l'Argent et du Cuivre sont voisines sur la plaque, on peut admettre l'égalité des coefficients γ , p et a .

Par la méthode du secteur tournant à échelons on fait varier le temps d'exposition des différentes parties de chaque raie. Les densités des parties successives ainsi obtenues peuvent être considérées comme fonction seulement du temps d'exposition.

On peut alors chercher à déterminer des temps t_1 et t_2 qui correspondraient pour chacune des intensités I_{Ag} et I_{Cu} des deux raies, à la même densité optique sur la plaque.

$$\text{Il faut avoir : } \gamma_1 \log \frac{I_{Ag} t_1^{p_1}}{a_1} = \gamma_2 \log \frac{I_{Cu} t_2^{p_2}}{a_2}$$

Si l'on suppose satisfaites les conditions pour que l'on ait

$$\gamma_1 = \gamma_2, \quad a_1 = a_2 \quad \text{et} \quad p_1 = p_2 = p, \quad \text{il vient :}$$

$$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}} = p (\log t_2 - \log t_1) = p \Delta S$$

La grandeur $(\log t_2 - \log t_1) = \Delta S$ est la différence d'efficacité des deux raies considérées. C'est le facteur analytique dont nous étudierons la variation, en fonction de la concentration.

On sait en effet que l'intensité I d'une raie d'un élément donné est liée au nombre d'atomes N de cet élément passés dans l'étincelle par unité de temps, par une relation de la forme :

$$I = k N^m$$

Dans cette expression k et m sont des coefficients qui dépendent notamment de la raie considérée et des conditions d'excitation.

Pour une raie de l'Argent et une raie du Cuivre on aura donc :

$$I_{Ag} = k_1 N_{Ag}^{m_1}$$

$I_{Cu} = k_2 N_{Cu}^{m_2}$, d'où l'expression de la différence d'efficacité :

$$\Delta S = \frac{1}{p} \left(\log \frac{k_1}{k_2} + \log \frac{N_{Ag}^{m_1}}{N_{Cu}^{m_2}} \right)$$

Si l'on suppose $m_1 > m_2$ on peut écrire :

$$\Delta S = \frac{1}{p} \left(\log \frac{k_1}{k_2} + m_2 \log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}} + (m_1 - m_2) \log N_{Ag} \right)$$

et dans l'hypothèse inverse :

$$\Delta S = \frac{1}{p} \left(\log \frac{k_1}{k_2} + m_1 \log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}} + (m_2 - m_1) \log N_{Cu} \right)$$

Ces dernières relations montrent qu'un dosage n'est possible que si $m_1 = m_2$, égalité qui ne peut être vérifiée qu'exceptionnellement, ou si le nombre d'atomes passés dans l'étincelle par unité de temps est sensiblement constant. S'il n'en était pas ainsi, on trouverait des valeurs différentes pour ΔS , dans le cas d'alliages de mêmes concentrations, donc

ayant le même rapport $\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$. Or avec tous les alliages modernes, pour des conditions d'excitation et une composition fixes, N peut effectivement être considéré comme constant. Cela est tellement habituel qu'on a fini inconsciemment par identifier (à un facteur constant près), N, avec le nombre d'atomes d'un type donné, présents dans l'échantillon. Malheureusement une telle identification est tout à fait erronée dans le cas des alliages anciens. Pour ceux-ci, N peut prendre des valeurs très différentes de celles qui correspondent aux alliages modernes de même composition, les conditions d'excitation restant par ailleurs les mêmes. C'est là une remarque fondamentale pour l'interprétation des résultats obtenus par spectrographie d'étincelle sur les alliages anciens et nous y reviendrons longuement (chapitre IV).

Notons pour terminer, qu'en règle générale et sauf avis contraire, nous étudierons les variations de la différence d'efficiencia en fonction du logarithme du rapport des nombres d'atomes d'Argent et de Cuivre présents dans l'échantillon.

CHOIX DES COUPLES DE RAIES D'ANALYSE. -

Le choix des couples de raies d'analyse obéit aux mêmes règles générales, qu'il s'agisse d'alliages anciens ou modernes. Par contre, les considérations particulières aux alliages anciens, interviendront dans le choix de telle courbe d'étalonnage plutôt que de telle autre, en vue des analyses à effectuer.

On sait que les couples de raies d'analyses doivent être tels que les deux raies soient suffisamment voisines dans le spectre pour que les caractéristiques de l'émission puissent être considérées comme identiques pour les deux longueurs d'onde. Elles doivent être également d'intensité comparable et de même nature ; raies d'arc ou raies d'étincelle. Enfin les potentiels d'excitation doivent être autant que possible assez proches, surtout pour le potentiel du plus haut niveau (75).

Les principaux couples de raies d'analyse (ou paires de raies homologues) qui peuvent être utilisés pour le dosage dans l'ultra violet des constituants majeurs d'alliages d'argent et de cuivre sont :

Ag II 2462,26

Cu II 2529,30

Ag II 2535,30

Cu II 2544,80

Ag II 2660,49

Cu II 2544,80

Ag II 2756,48

Cu II 2544,80

Ag I. 3382,89

Cu I 3247,54

Les intensités de ces raies, notées par Harrisson (57), sont les suivantes :

Ag II 2462,26	5 (arc)	80 (étinc.)
Cu II 2529,30	- (arc)	600 (étinc.)
Ag II 2535,30	10 (arc)	25 (étinc.)
Ag II 2660,49	30 (arc)	150 (étinc.)
Ag II 2756,48	5 (arc)	200 (étinc.)
Cu II 2544,80	- (arc)	700 (étinc.)
Ag I 3382,89	1000 (arc)	700 (étinc.)
Cu I 3247,54	5000 (arc)	2000 (étinc.)

Enfin, les configurations électroniques et les potentiels d'excitation, sont indiqués ci-dessous (73) (74).

Ag II 2462,26	$5 p^3 F_2^\circ$ 10,73 eV	-	$5 d^3 F_3$ 15,74 eV
Cu II 2529,30	$4 p^3 D_3^\circ$ 8,75 eV	-	$5 s^1 D_2$ 13,62 eV
Ag II 2535,30	$5 s^3 D_2$ 5,03 eV	-	$5 p^3 P_2^\circ$ 9,90 eV
Ag II 2660,49	$5 s^1 D_2$ 5,68 eV	-	$5 p^3 P_1$ 10,32 eV
Ag II 2756,48	$5 p^1 F_3^\circ$ 11,00 eV	-	$6 s^1 D_2$ 15,48 eV
Cu II 2544,80	$4 p^3 F_4^\circ$ 8,48 eV	-	$5 s^3 D_3$ 13,33 eV
Ag I 3382,89	$5 s^2 S_{1/2}$ 0,00 eV	-	$5 p^2 P_{1/2}^\circ$ 3,65 eV

Cu I 3247,54	$4s^2 51/2$	-	$4p^2 P^{\circ}_{3/2}$
	0,00 eV		3,80 eV

Les potentiels de première ionisation valent respectivement pour l'Argent et le Cuivre, 7,574 eV et 7,724 eV.

Dans les tables de longueurs d'onde de Harrisson est indiquée, à côté de la raie Ag 2535,30, une autre raie Ag 2535,07 qui risque d'interférer avec la première. Zaidel', Prokof'ev et Raiskii (107) donnent également ces deux raies.

Il ne semble pas cependant que d'éventuelles interférences fussent à redouter. En effet la raie 2535,07 est signalée comme n'apparaissant que dans le tube à décharge où elle a été obtenue par Blair (13) à l'exclusion de la raie 2535,30. Par contre Shenstone (92), utilisant une source d'étincelles classique, n'indique que la seconde de ces deux raies. En supposant que ces deux raies fussent véritablement différentes, ce qui n'est pas certain, il n'y aurait en tout cas dans nos conditions d'expérience, aucun risque d'obtenir la première. Celle-ci paraît d'ailleurs être effectivement absente de tous nos spectres, dans la mesure du moins où la longueur d'onde déterminée par Blair (13) peut-être considérée comme exacte.

La raie Ag II 2462 est notée par Harrisson (57) comme une raie diffuse. Quant aux raies Ag I 3382, Cu I 3247 et Cu II 2544, elles sont signalées comme étant susceptibles de renversement.

Dans nos conditions d'expérience, nous n'avons jamais rencontré de difficultés attribuables aux défauts précédents. Il en est de même pour la raie Ag II 2756 qui nous a fourni des résultats parmi les plus reproductibles, bien que son emploi ait été fortement déconseillé par Blitzer (14) qui tirait argument de son profil dissymétrique ainsi que de son caractère diffus.

CARACTERISTIQUES DES SERIES D'ETALONS. -

Nous avons utilisé trois séries distinctes d'étalons Ag - Cu dont les gammes de concentrations, voisines pour les trois séries, vont de 40 à 95 % d'argent, environ. Nous donnerons séparément les résultats fournis par chacune de ces trois séries qui ont été choisies afin de mettre particulièrement en évidence certains facteurs jouant un rôle important dans l'analyse des alliages antiques. Les trois types d'étalons sont les suivants :

1) Alliages Ag - Cu -

Cette série est constituée d'alliages laminés de Cuivre et d'Argent sans caractéristiques particulières.

2) Pastilles Ag - Cu -

Il s'agit là de mélanges soigneusement homogénéisés de poudres de Cuivre et d'Argent, pastillés à la température ordinaire sous une pression de 11 Tonnes/cm².

(Poudre d'argent 81 LN 400 TV et poudre de cuivre 23 DT 400 TV de Baudier).

3) Pastilles Ag - Cu₂ O -

La troisième série est obtenue dans les mêmes conditions que la précédente, mais en remplaçant la poudre de Cuivre des pastilles par un volume sensiblement équivalent de Cu₂ O. Le remplacement est effectué en admettant pour Cu₂ O un coefficient d'expansion de 1,9, coefficient qui est quelque peu supérieur à celui qu'on peut déterminer à partir des constantes réticulaires de Cu et de Cu₂ O (40, 106). Nous justifierons plus loin la raison de ce choix;

TECHNIQUES EXPERIMENTALES. -

Tous les résultats donnés dans ce chapitre ont été obtenus avec le spectrographe Nouvelle-Zélande. Les plaques utilisées sont les plaques Spectroguil U.V..Rapides, de Guilleminot. Les conditions de développement et de fixage ne présentent pas de particularités notables, si ce n'est un temps de développement assez long (5 minutes) ; révélateur au génolhydroquinone, fixateur à l'hyposulfite de sodium. On a pris soin de ne traiter les plaques que plusieurs heures après la prise des spectres afin d'éviter les effets dus à l'inégalité des temps qui séparent l'illumination et le développement pour les différents spectres pris successivement (effet Brush).

La durée de l'étincelage a été fixée à 4 minutes afin d'amener les intensités des raies à des valeurs convenables pour la mesure au densitomètre. Il n'y a pas de pré-étincelage, cette opération ne paraissant pas comporter d'avantages indiscutables. La distance inter-électrodes est celle indiquée précédemment : 3,5 mm.

COURBES DE DOSAGE. -

Les résultats expérimentaux qui permettent de représenter les variations de la différence d'efficiencé en fonction du logarithme du rapport N_{Ag} / N_{Cu} des nombres d'atomes d'argent et de cuivre présents dans l'alliage, sont rassemblés pour les trois séries d'étalons, respectivement dans les tableaux III, IV, et V.

TABLEAU III

ALLIAGES Ag-Cu
=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	ΔS moyen $\frac{Ag\ I\ 3382}{Cu\ I\ 3247}$	ΔS moyen $\frac{Ag\ II\ 2756}{Cu\ II\ 2544}$	ΔS moyen $\frac{Ag\ II\ 2660}{Cu\ II\ 2544}$	ΔS moyen $\frac{Ag\ II\ 2535}{Cu\ II\ 2544}$	ΔS moyen $\frac{Ag\ II\ 2462}{Cu\ II\ 2529}$
95,0	11,191	+ 1,049	+ 0,535	+ 0,630	+ 0,850	+ 0,600	+ 0,415
90,0	5,301	+ 0,724	+ 0,400	+ 0,365	+ 0,575	+ 0,330	+ 0,210
83,5	2,981	+ 0,474	+ 0,235	+ 0,180	+ 0,360	+ 0,135	+ 0,050
75,0	1,767	+ 0,247	+ 0,090	- 0,010	+ 0,155	- 0,070	- 0,095
72,0	1,515	+ 0,180	+ 0,135	- 0,070	+ 0,105	- 0,130	- 0,135
68,0	1,252	+ 0,097	+ 0,090	- 0,130	+ 0,040	- 0,175	- 0,165
60,0	0,883	- 0,053	- 0,010	- 0,280	- 0,145	- 0,360	- 0,275
50,0	0,589	- 0,230	- 0,110	- 0,410	- 0,255	- 0,470	- 0,395
40,1	0,394	- 0,404	- 0,190	- 0,515	- 0,355	- 0,580	- 0,500

TABLEAU IV
PASTILLES Ag - Cu
=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log. \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	ΔS moyen Ag I 3382 Cu I 3247	ΔS moyen Ag II 2756 Cu II 2544	ΔS moyen Ag II 2660 Cu II 2544	ΔS moyen Ag II 2535 Cu II 2544	ΔS moyen Ag II 2462 Cu II 2529
90,0	5,301	+ 0,724	+ 0,485	+ 0,390	+ 0,600	+ 0,350	+ 0,285
85,2	3,390	+ 0,530	+ 0,340	+ 0,180	+ 0,380	+ 0,150	+ 0,140
78,6	2,162	+ 0,335	+ 0,190	- 0,010	+ 0,150	- 0,055	0,000
70,1	1,381	+ 0,140	+ 0,140	- 0,165	+ 0,020	- 0,230	- 0,185
60,0	0,883	- 0,053	+ 0,030	- 0,030	- 0,155	- 0,380	- 0,350
48,9	0,564	- 0,249	- 0,105	- 0,475	- 0,320	- 0,535	- 0,470
37,7	0,356	- 0,448	- 0,240	- 0,620	- 0,485	- 0,685	- 0,600

TABEAU V
PASTILLES Ag - Cu₂O
=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	ΔS moyen Ag I 3382 Cu I 3247	ΔS moyen Ag II 2756 Cu II 2544	ΔS moyen Ag II 2660 Cu II 2544	ΔS moyen Ag II 2535 Cu II 2544	ΔS moyen Ag II 2462 Cu II 2529
94,5	10,059	+ 1,003	+ 0,585	+ 0,560	+ 0,730	+ 0,510	+ 0,440
91,6	6,427	+ 0,808	+ 0,525	+ 0,415	+ 0,600	+ 0,375	+ 0,300
87,5	4,115	+ 0,614	+ 0,440	+ 0,290	+ 0,500	+ 0,230	+ 0,195
81,7	2,633	+ 0,420	+ 0,340	+ 0,130	+ 0,335	+ 0,080	+ 0,060
74,1	1,689	+ 0,225	+ 0,255	+ 0,040	+ 0,165	- 0,065	- 0,080
64,6	1,075	+ 0,031	+ 0,140	- 0,170	+ 0,010	- 0,220	- 0,200
53,5	0,678	- 0,169	+ 0,100	- 0,220	- 0,080	- 0,250	- 0,235

Nota : Le titre en Argent (première colonne du Tableau V) est calculé sans tenir compte de l'oxygène du Cu₂O. (supposé stoechiométrique)

TRACE DES COURBES DE DOSAGE. -

Dans le tracé des courbes de dosage, on a groupé sur le même graphique, pour chacun des couples de raies d'analyse, les résultats obtenus avec les trois séries d'étalons.

Quelques remarques doivent être faites à propos de la représentation adoptée pour les pastilles Ag - Cu₂O. Nous avons indiqué que ce troisième groupe d'étalons correspondait à la série des pastilles Ag - Cu dans laquelle le Cuivre aurait été remplacé par un volume sensiblement égal de Cu₂O, en admettant pour ce dernier un coefficient d'expansion de 1,9. Ce remplacement à volume constant du Cuivre métallique par l'Oxyde cuivreux, est une modification courante dans les alliages antiques. Il s'ensuit une perturbation des résultats de l'analyse : le ΔS trouvé est supérieur à celui qui aurait été obtenu avec l'alliage non oxydé. - C'est afin de rendre plus évidentes les perturbations qui résultent du remplacement de Cu par Cu₂O, que l'on a porté les résultats concernant les pastilles Ag - Cu₂O sur la verticale correspondant au rapport N_{Ag}/N_{Cu} pour les pastilles Ag - Cu. Cela évite également une superposition des diagrammes qui rendrait leur lecture difficile.

Si l'on tient à se rendre compte de la position exacte qui devrait être celle de la courbe Ag - Cu₂O par rapport aux deux autres courbes - position qui aurait dû, normalement, être déterminée par le rapport N_{Ag}/N_{Cu} existant réellement dans les pastilles Ag - Cu₂O, et non comme nous l'avons fait par le rapport correspondant aux pastilles Ag - Cu - il faut alors faire subir à la courbe une translation horizontale de + 0,302. Cette valeur est obtenue en tenant compte du coefficient d'expansion choisi : 1,9, et de la concentration réelle en cuivre de l'Oxyde utilisé qui est de 84,34 %. Cette concentration déterminée par analyse chimique est notablement inférieure à la valeur théorique 88,8 % qui correspond à l'oxyde cuivreux stoechiométrique. L'examen aux rayons X montre que l'oxyde utilisé contient bien un peu de CuO ainsi que du Cuivre non transformé, mais le tout en quantités beaucoup trop faibles pour expliquer un tel écart. Celui-ci doit donc résulter d'une composition non stoechiométrique de l'oxyde. Or dans le cas de Cu₂O, les écarts à la

stoechiométrie sont dûs justement, pour la plus grande part à des lacunes cationiques, et complémentirement à des oxygènes neutres interstitiels (78).

INTENSITES ABSOLUES DES RAIES DE L'ARGENT ET DES RAIES DU CUIVRE. -

A la suite des données précédentes relatives aux différences d'efficiencie, nous grouperons dans les tableaux VI, VII et VIII, les densités optiques moyennes des différentes raies du Cuivre et de l'Argent, pour les trois séries d'étalons. Ces densités nous serviront d'une part à interpréter certaines particularités des courbes de dosage ; elles nous seront d'autre part indispensables pour établir une comparaison avec les alliages antiques. Ceux-ci manifestent en effet à l'émission des anomalies particulièrement importantes (chapitre IV).

Les intensités absolues variant beaucoup d'une raie à l'autre, il n'a pas été possible de mesurer les densités optiques relatives aux différentes raies, sur le même échelon. Cependant les valeurs indiquées pour les deux raies d'un même couple d'analyse correspondent toujours à un même temps d'exposition.

Sont mesurées sur le premier échelon :

Ag II 2426 , Cu II 2529,

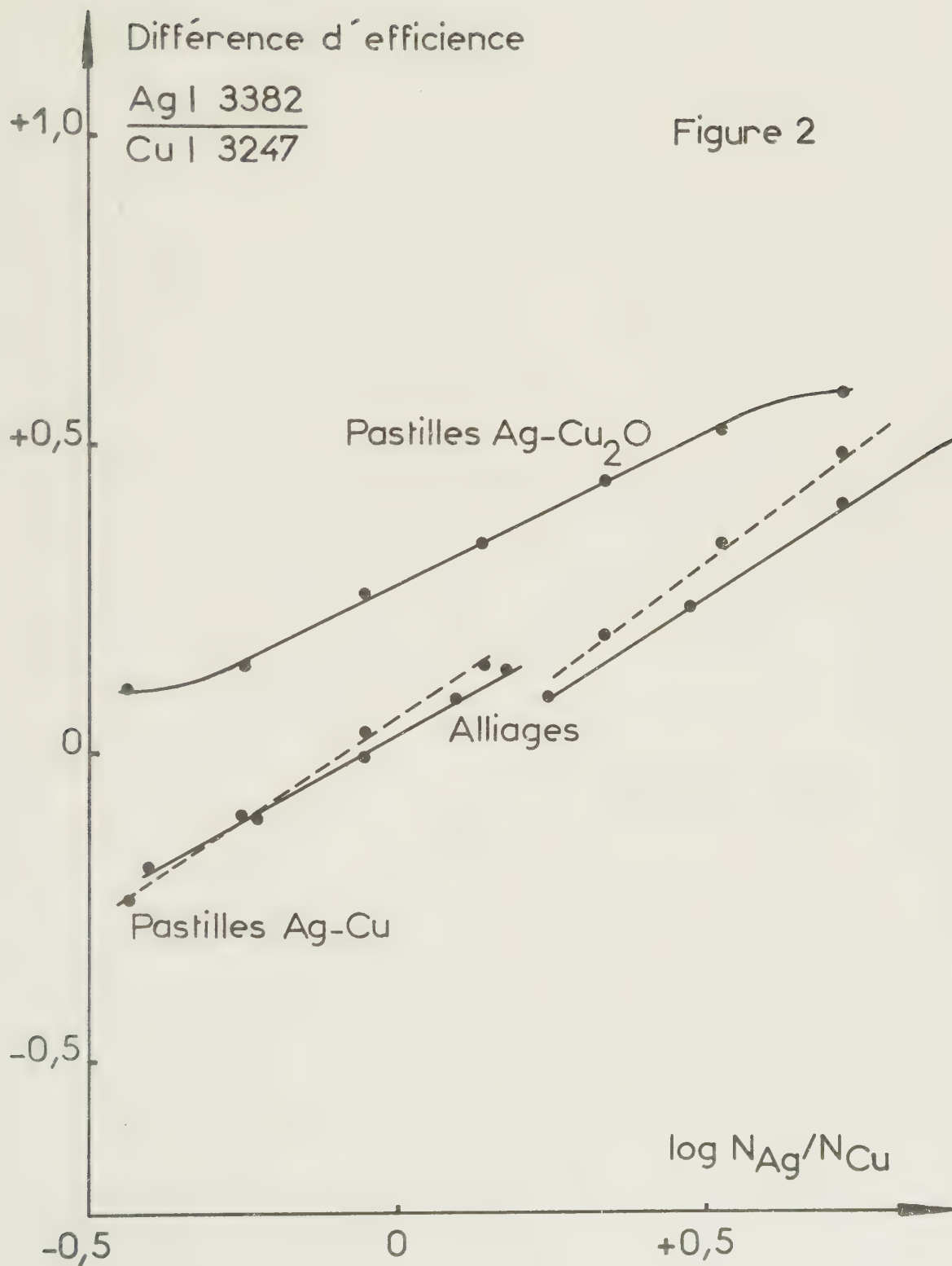
sur le second échelon :

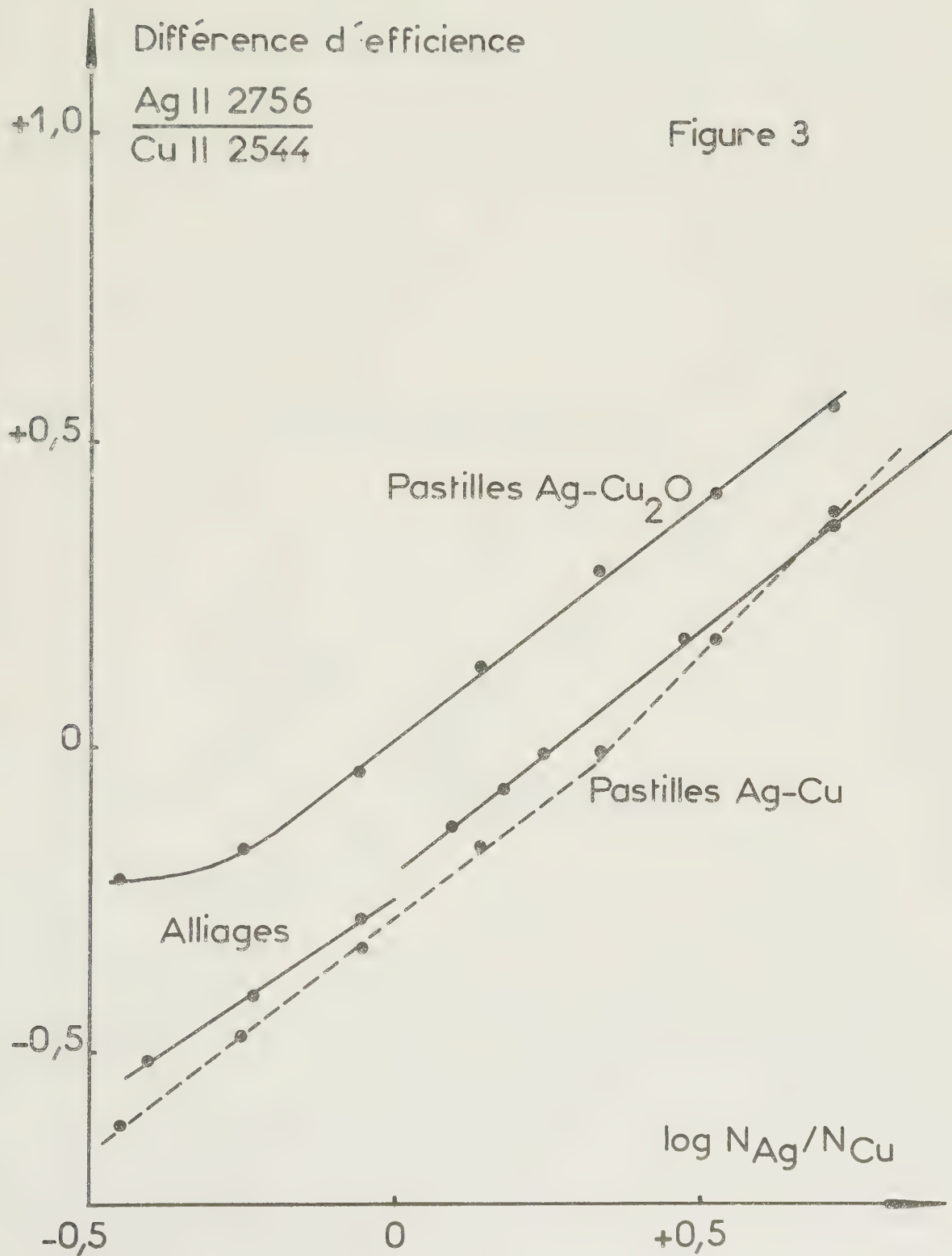
Ag II 2756, Ag II 2660, Ag II 2535, Cu II 2544,

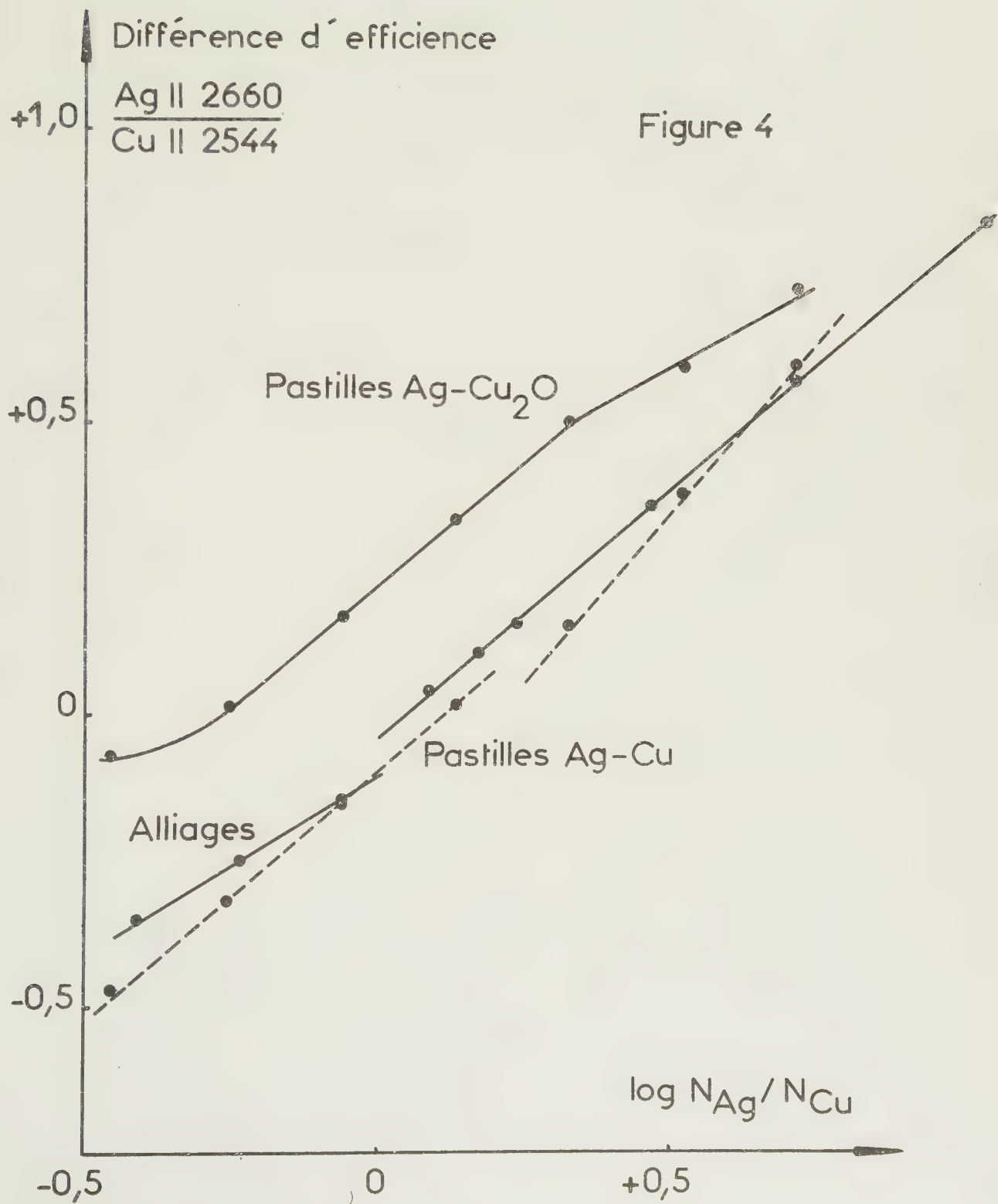
sur le cinquième échelon :

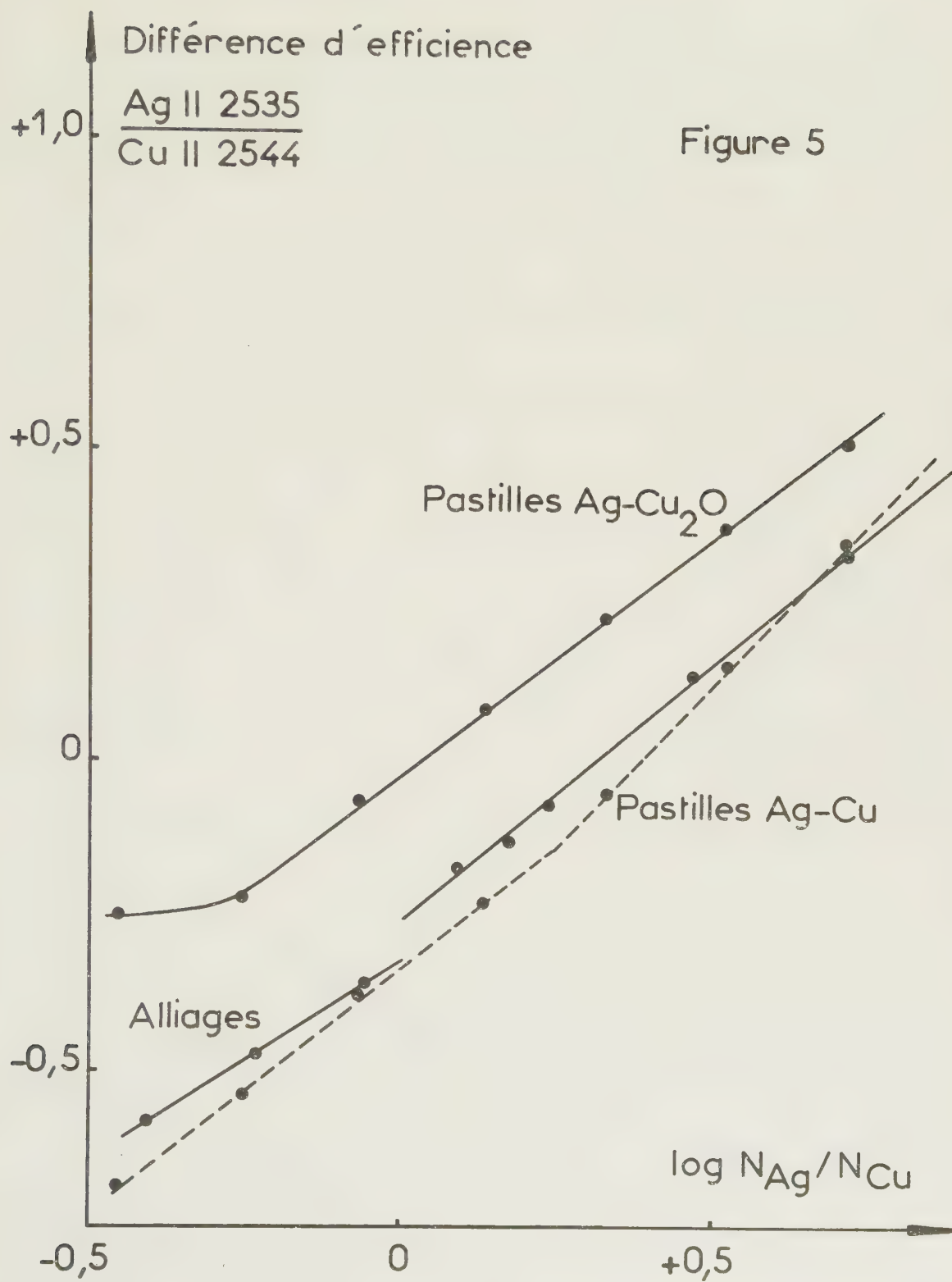
Ag I 3382, Cu I 3247.

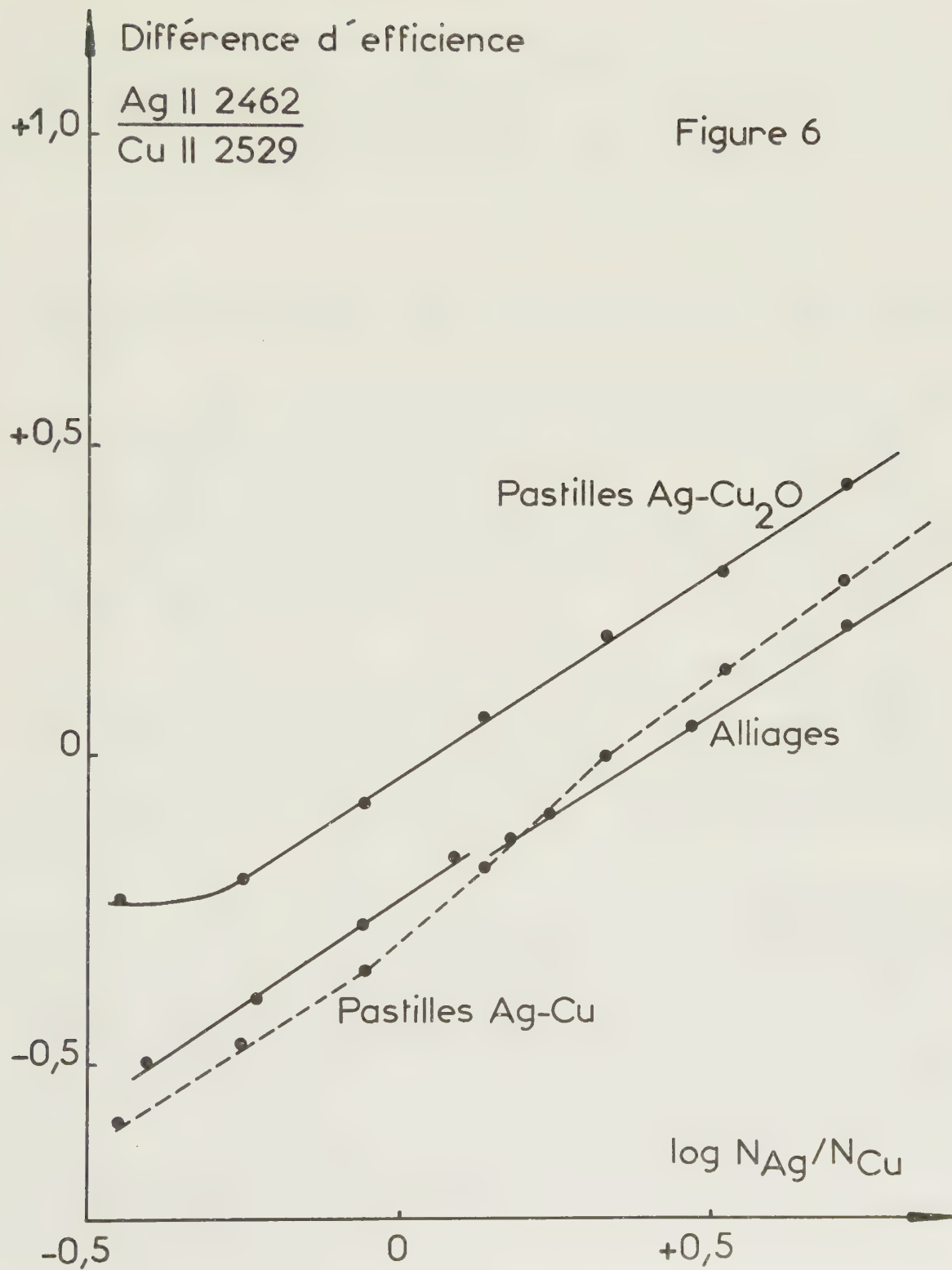
On rappelle que le temps d'exposition du $n^{\text{ième}}$ échelon est $(2,51)^{n-1}$ fois plus petit que celui du premier.











Les résultats portés sur les tableaux VI, VII et VIII sont traduits graphiquement sur les figures 7 à 21. On y a représenté la variation de la densité optique pour les deux raies de chaque couple d'analyse en fonction du logarithme du rapport $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Cu}}$ des nombres d'atomes d'Argent et de Cuivre présents dans l'échantillon.

DIFFERENCE D'EMISSION ENTRE LES ALLIAGES ET LES PASTILLES

Ag - Cu. -

Si l'on compare l'émission des alliages à celle des pastilles de même composition, on constate dans ce dernier cas une augmentation générale de l'intensité des spectres. La différence de densité optique observée, est de l'ordre de 0,3 à 0,4 pour les raies de cuivre comme pour les raies de l'argent (Cf. Tableaux VI et VII). Le facteur de contraste de l'émulsion étant proche de l'unité, on peut en conclure que l'émission est en moyenne deux fois à deux fois et demie plus intense avec les pastilles qu'avec les alliages.

On peut penser que cette différence d'intensité provient de l'oxygène absorbé à la surface des grains de cuivre et d'argent des poudres métalliques ayant servi à la fabrication des pastilles. En effet nous retrouverons des variations d'intensité comparables, dans les alliages antiques Ag-Cu où l'intensité des raies décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface vers l'intérieur, en même temps que diminue la pénétration intercrystalline de l'oxygène (Chapitre IV).

Une variation aussi importante de l'intensité absolue des raies suffit à expliquer le décalage observé entre les courbes de dosage tracées avec l'une ou l'autre série d'étalons. A cela, viennent encore s'ajouter un certain nombre de perturbations au cours de l'émission, perturbations dont l'importance n'est pas la même avec les deux séries d'étalons, et que nous étudierons plus loin. Ici nous n'envisagerons que l'influence de la valeur absolue de l'émission sur la différence d'efficacité.

Soient ΔS et $\Delta S'$ les différences d'efficacité obtenues respectivement avec les deux séries d'étalons pour une valeur donnée du rapport des nombres d'atomes d'argent et de cuivre passés dans l'étin-

TABLEAU VI
ALLIAGES Ag - Cu
=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	Densité moyenne AgI 3382	Densité moyenne CuI 3247	Densité moyenne AgII 2756	Densité moyenne AgII 2660	Densité moyenne AgII 2535	Densité moyenne CuII 2544	Densité moyenne AgII 2462	Densité moyenne CuII 2529
95,0	11,191	+ 1,049	1,240	0,700	1,090	1,300	1,050	0,450	0,985	0,590
90,0	5,301	+ 0,724	1,040	0,650	0,890	1,085	0,860	0,540	0,820	0,625
83,5	2,981	+ 0,474	0,785	0,580	0,835	1,015	0,800	0,665	0,760	0,710
75,0	1,767	+ 0,247	0,825	0,750	0,795	0,955	0,740	0,825	0,730	0,825
72,0	1,515	+ 0,180	1,010	0,840	0,775	0,960	0,725	0,850	0,725	0,855
68,0	1,252	+ 0,097	1,070	0,960	0,770	0,935	0,725	0,885	0,720	0,930
60,0	0,883	- 0,053	0,965	0,960	0,675	0,805	0,625	0,965	0,640	0,910
50,0	0,589	- 0,230	0,870	0,970	0,665	0,805	0,620	1,080	0,625	1,020
40,1	0,394	- 0,404	0,740	0,960	0,535	0,695	0,485	1,070	0,530	1,030

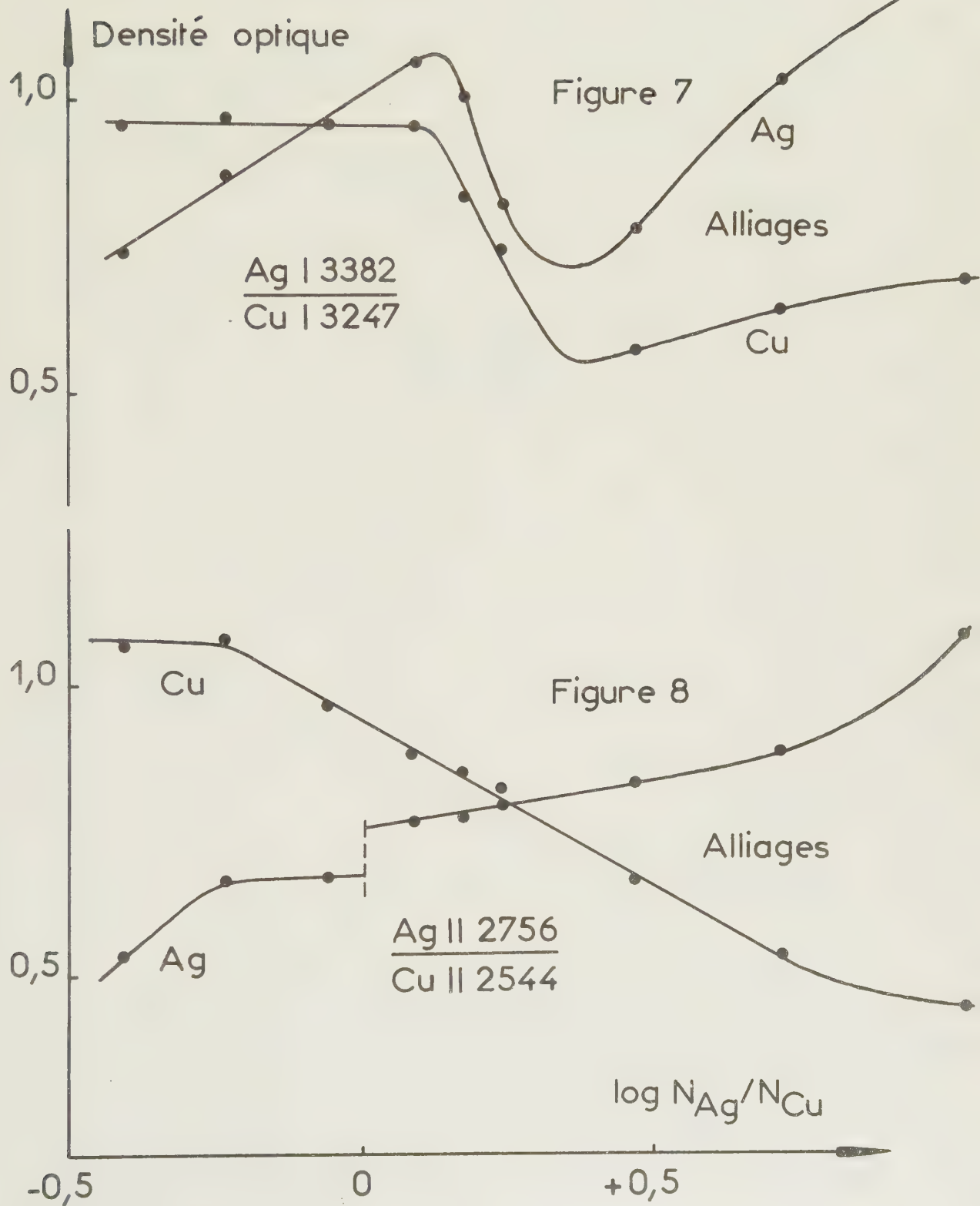
TABLEAU VII
PASTILLES Ag - Cu
=====

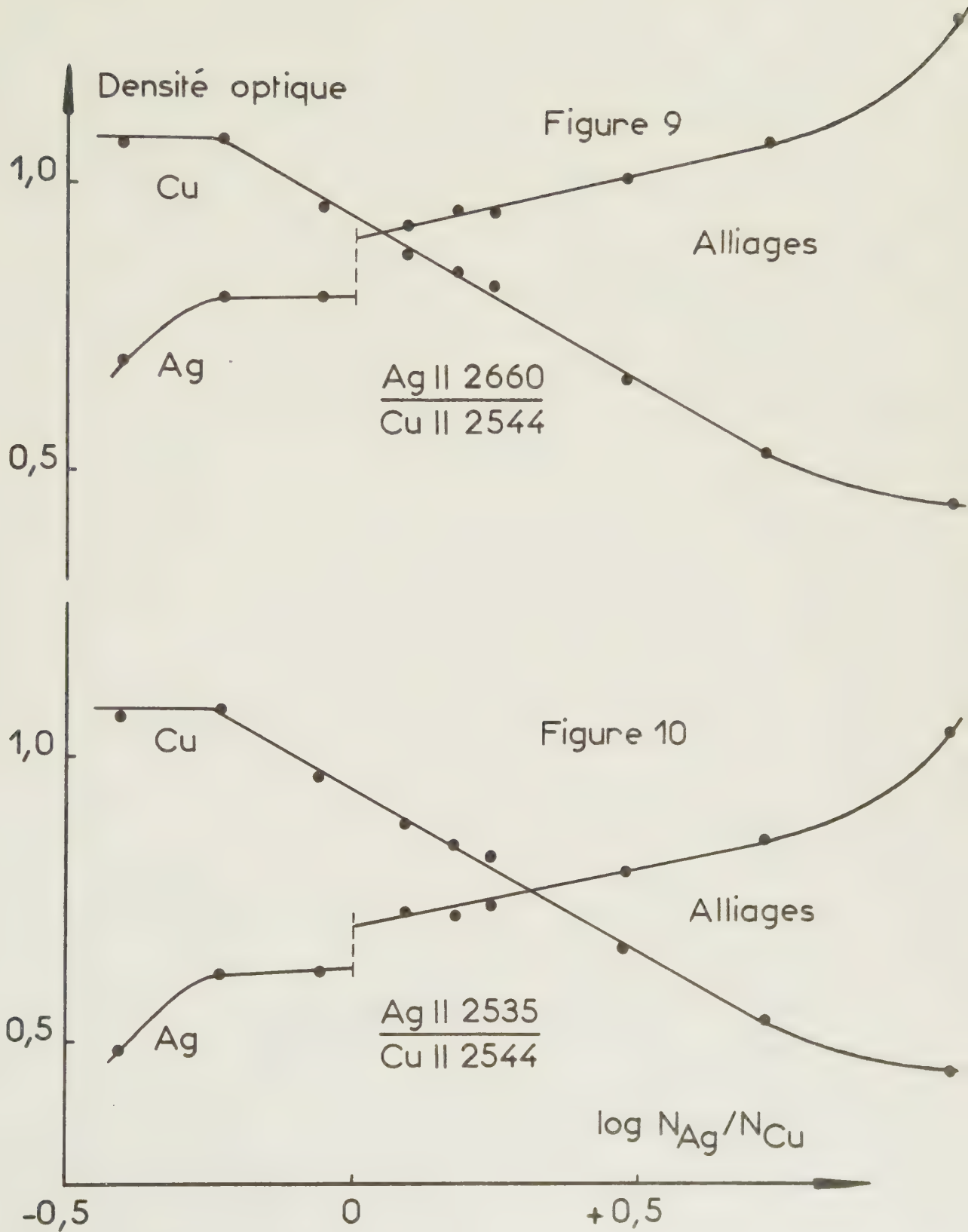
Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	Densité moyenne AgI 3382	Densité moyenne CuI 3247	Densité moyenne AgII 2756	Densité moyenne AgII 266C	Densité moyenne AgII 2535	Densité moyenne CuII 2544	Densité moyenne AgII 2462	Densité moyenne CuII 2529
90,0	5,301	+0,724	1,415	0,930	1,225	1,375	1,125	0,840	1,135	0,865
85,2	3,390	+0,530	1,295	0,945	1,180	1,335	1,110	0,995	1,070	0,940
78,6	2,162	+0,335	1,010	0,845	1,035	1,155	0,975	1,040	0,945	0,955
70,1	1,381	+0,140	1,275	1,120	1,085	1,250	0,995	1,255	0,965	1,165
60,0	0,883	+0,053	1,230	1,180	1,010	1,155	0,920	1,340	0,935	1,280
48,9	0,564	-0,249	1,195	1,275	0,940	1,065	0,860	1,430	0,865	1,365
37,7	0,356	-0,448	0,985	1,250	0,815	0,970	0,790	1,500	0,745	1,360

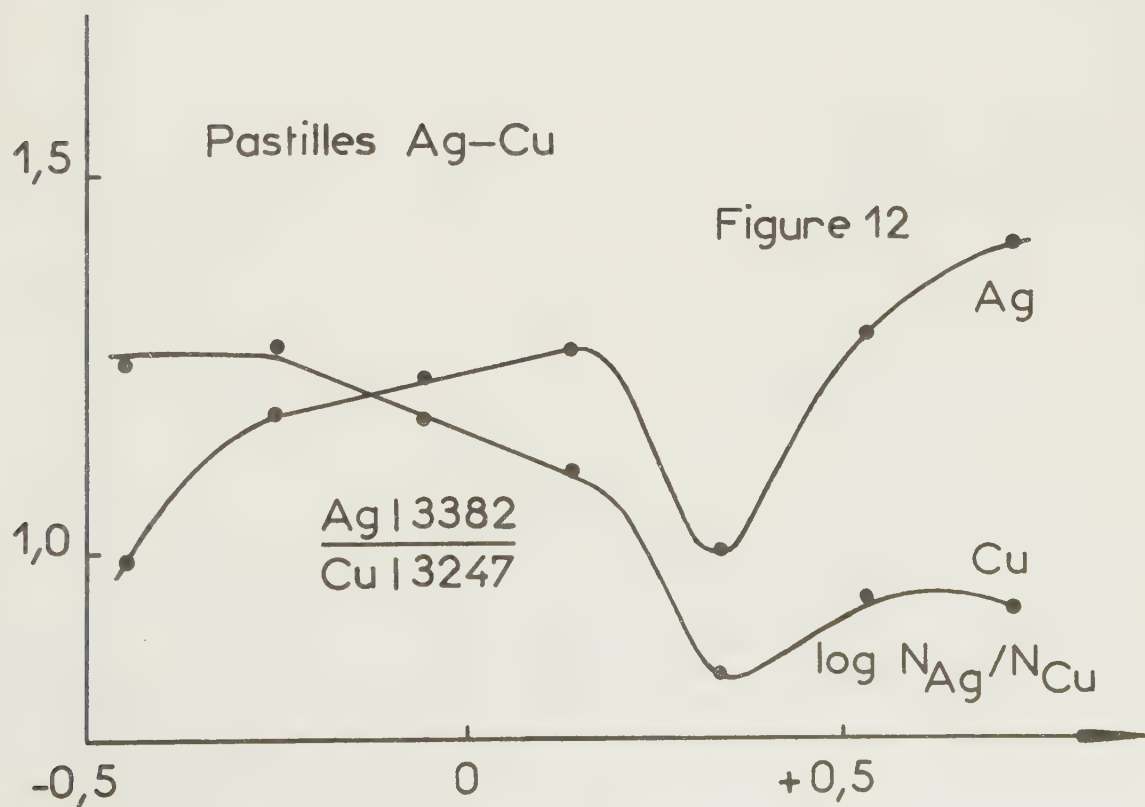
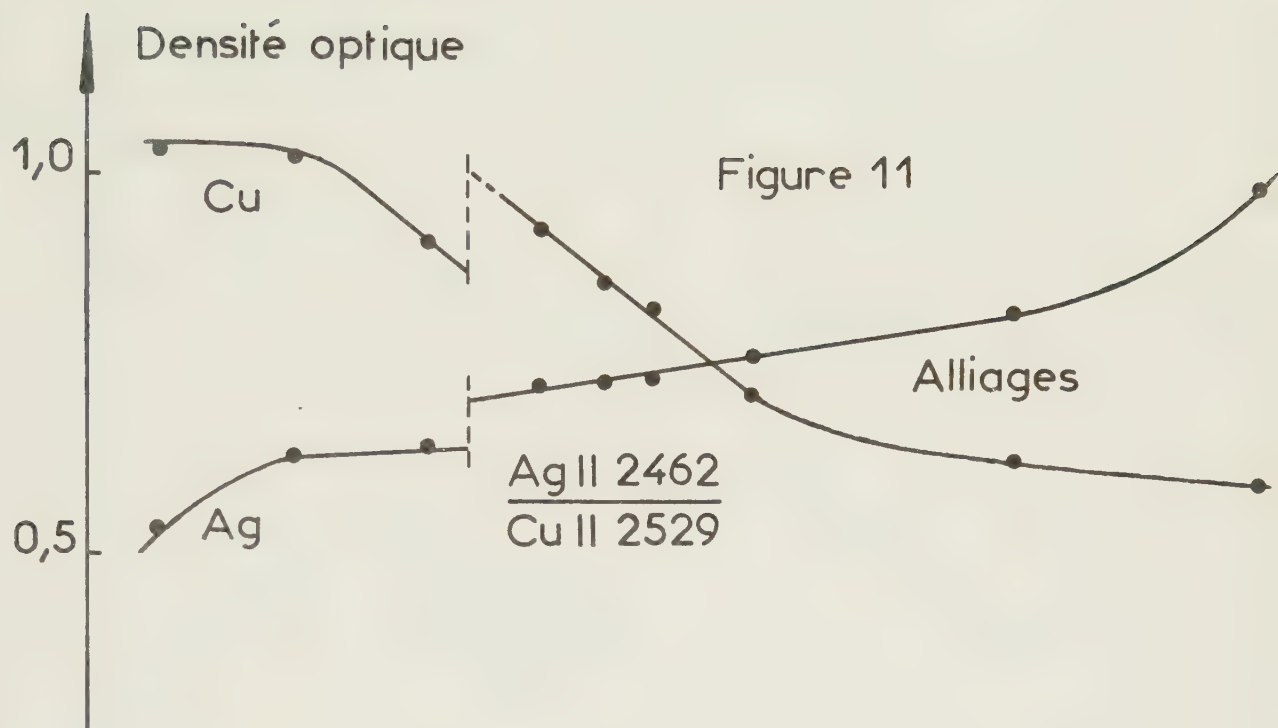
TABLEAU VIII
PASTILLES Ag - Cu₂O
=====

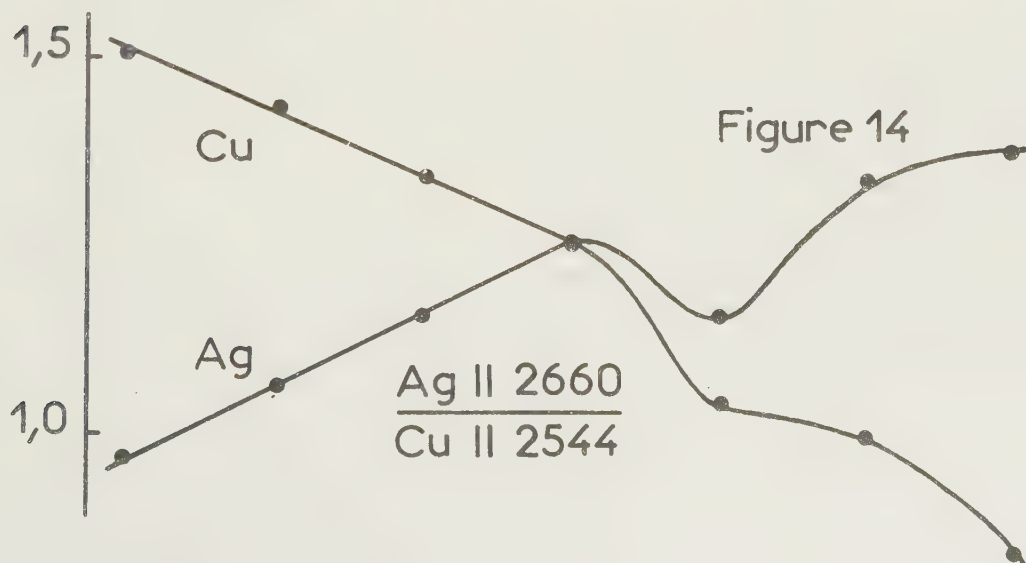
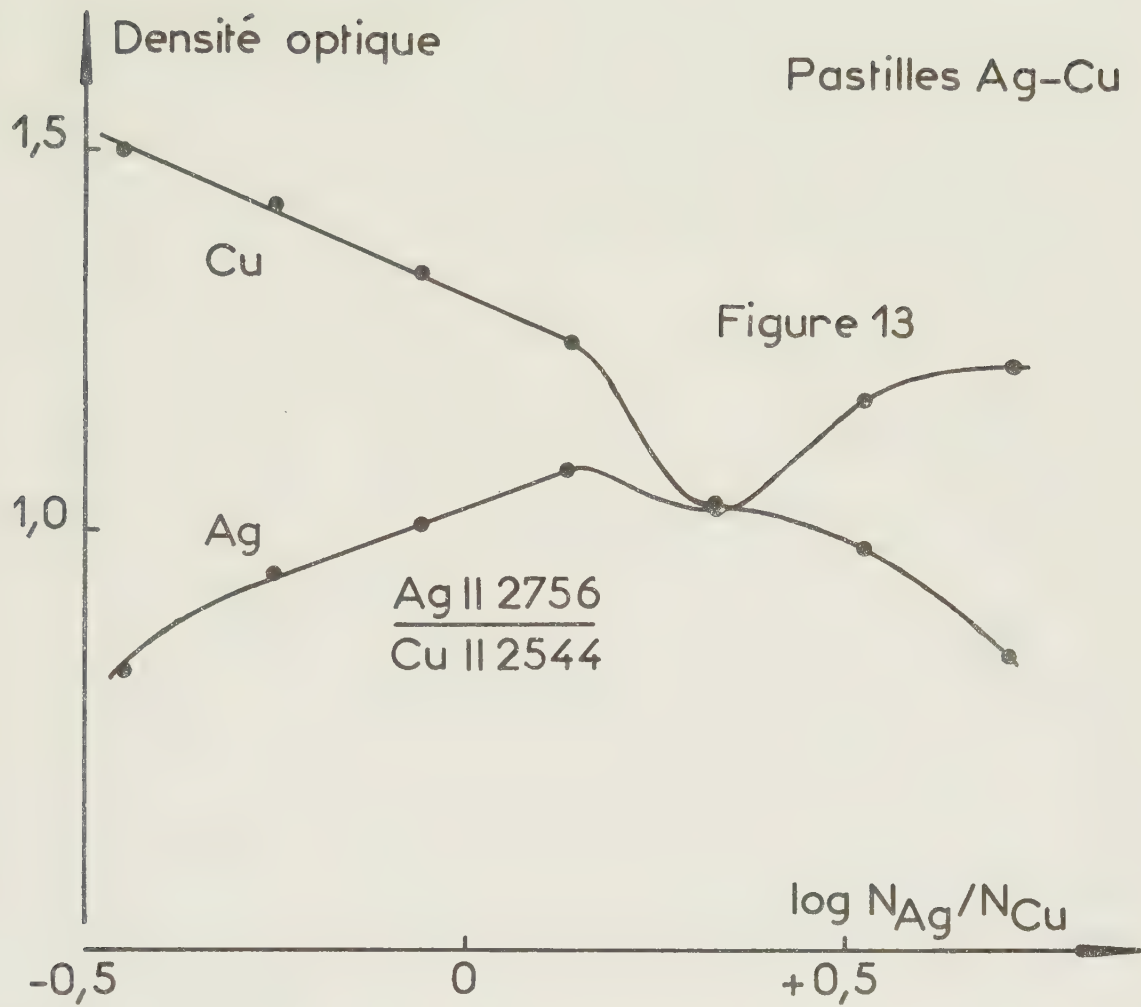
Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	Densité moyenne AgI 3382	Densité moyenne CuI 3247	Densité moyenne AgII 2756	Densité moyenne AgII 266C	Densité moyenne AgII 2535	Densité moyenne CuII 2544	Densité moyenne AgII 2462	Densité moyenne CuII 2529
94,5	10,059	+1,003	1,400	0,800	1,270	1,420	1,175	0,695	1,185	0,755
91,6	6,427	+0,808	1,400	0,900	1,250	1,390	1,185	0,840	1,150	0,845
87,5	4,115	+0,614	1,395	0,955	1,255	1,440	1,175	0,960	1,145	0,965
81,7	2,633	+0,420	1,420	1,075	1,220	1,395	1,165	1,080	1,115	1,060
74,1	1,689	+0,225	1,415	1,160	1,200	1,365	1,155	1,230	1,100	1,185
64,6	1,075	+0,031	1,445	1,280	1,165	1,285	1,095	1,345	1,065	1,280
53,5	0,678	-0,169	1,265	1,160	0,910	1,065	0,875	1,160	0,850	1,090

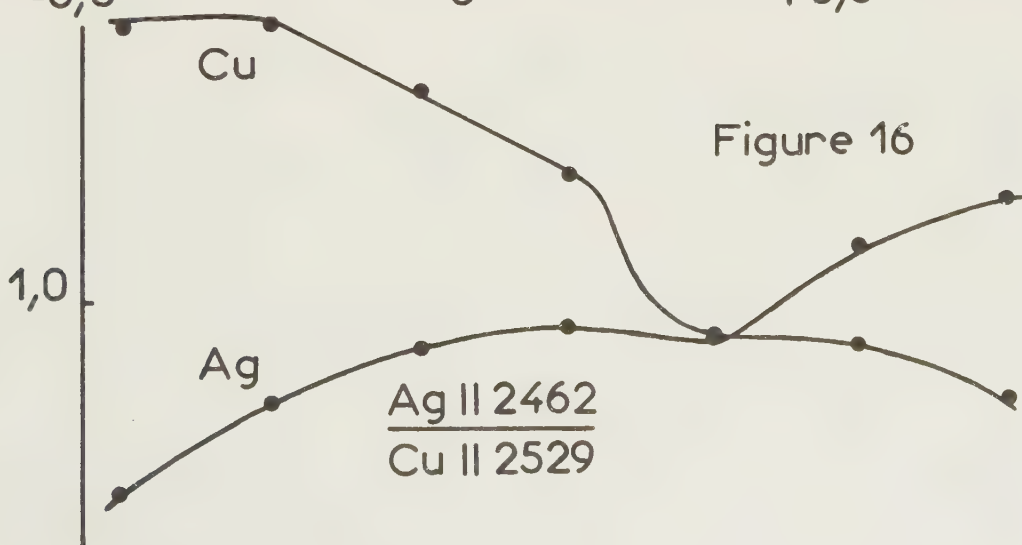
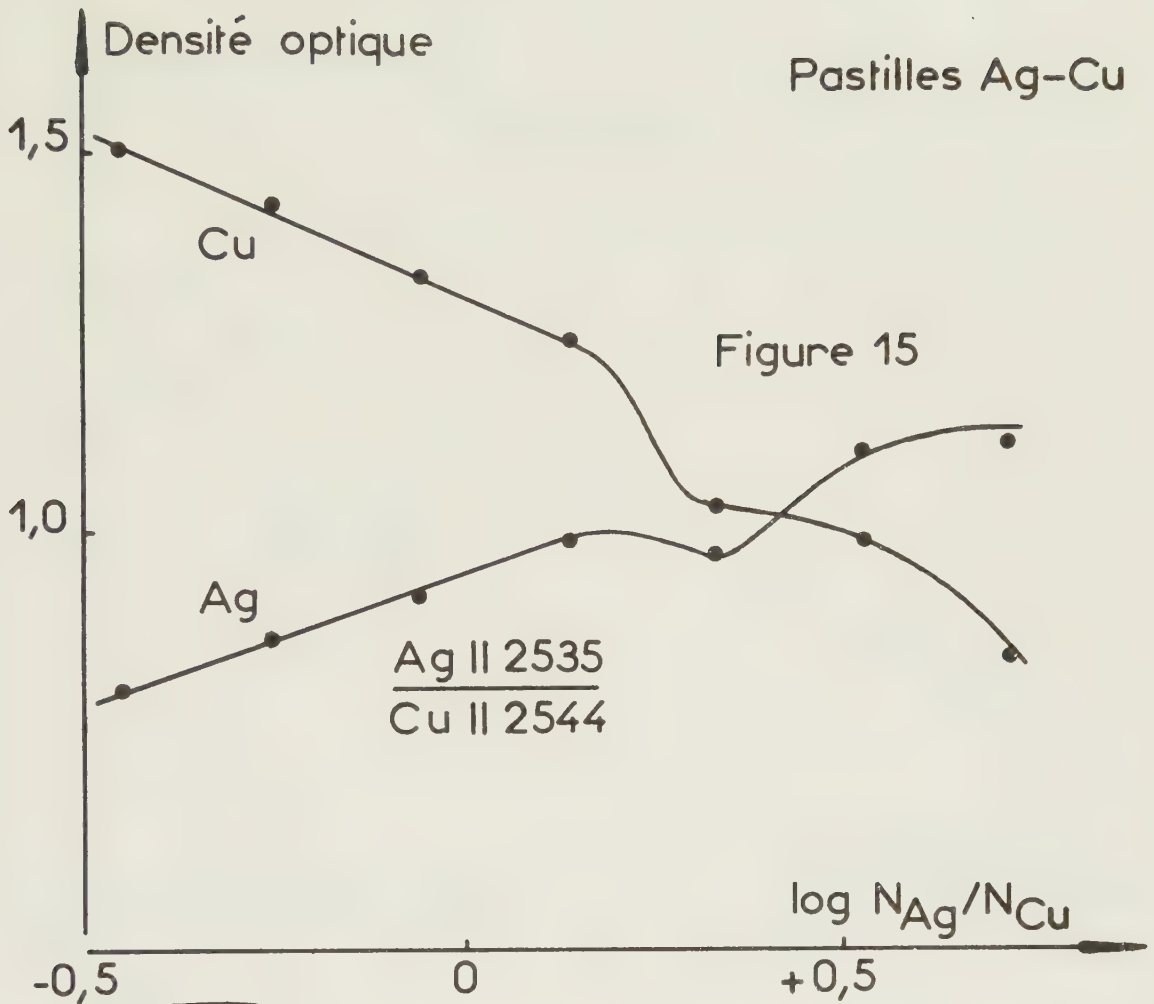
Nota : Le titre en Argent (première colonne du Tableau VIII) est calculé sans tenir compte de l'oxygène du Cu₂O : - (supposé stoechiométrique)

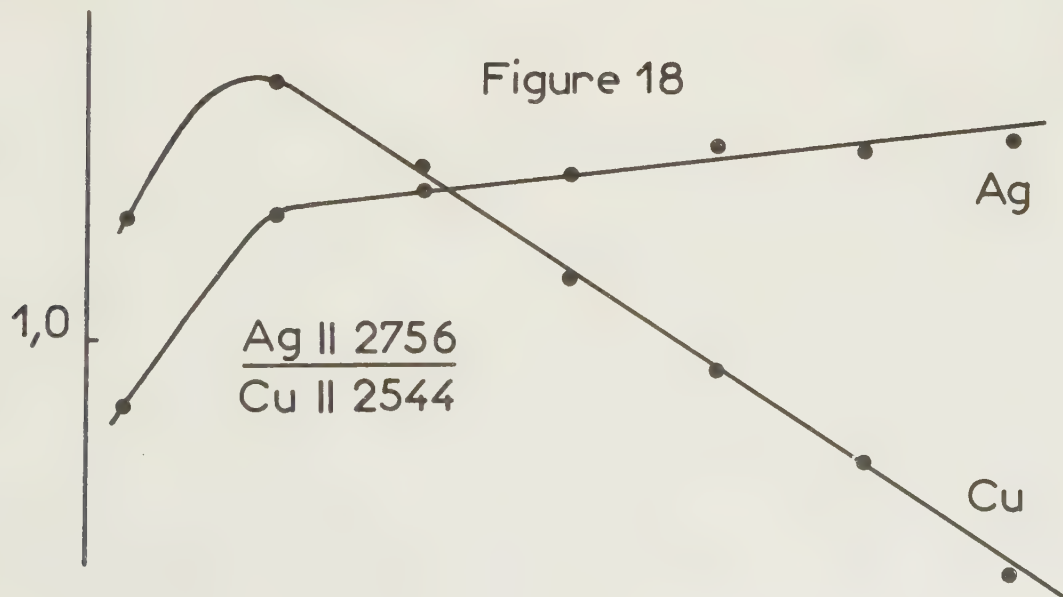
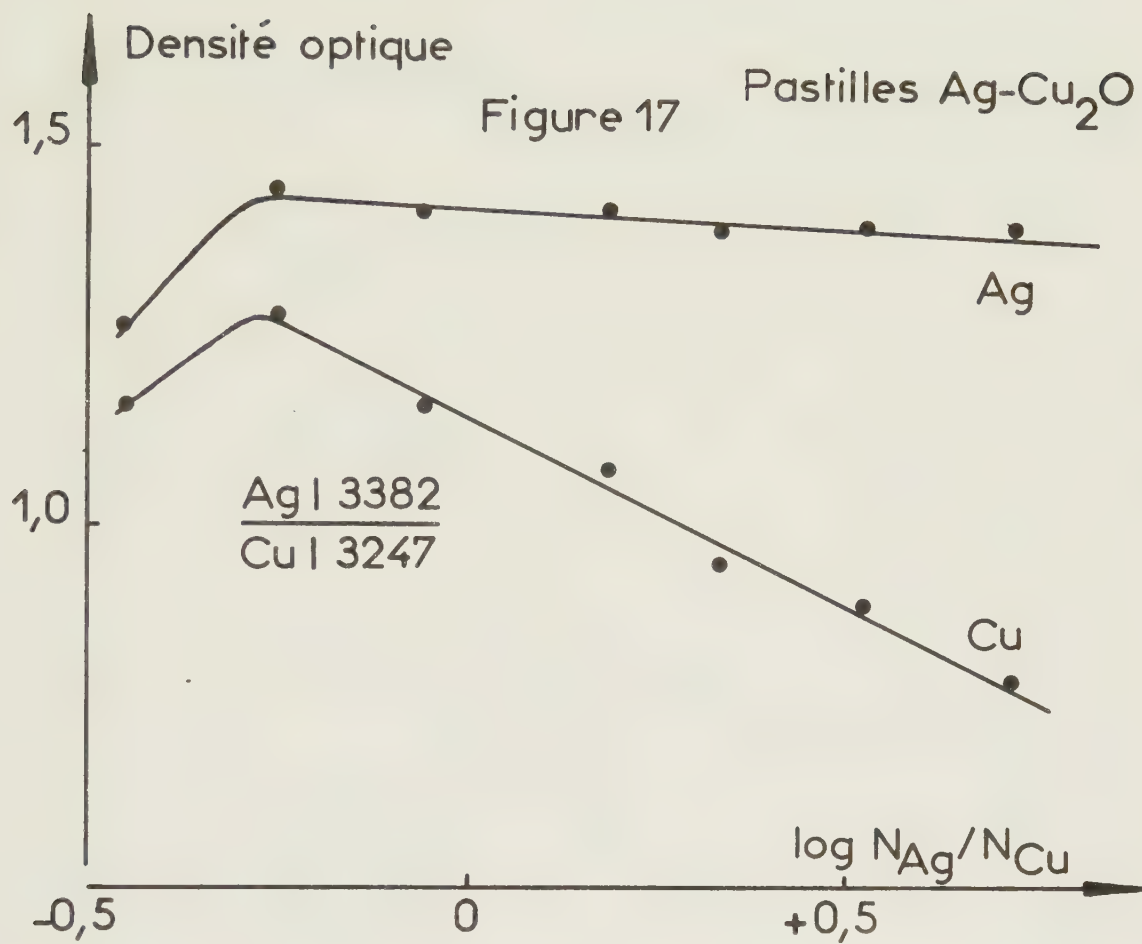


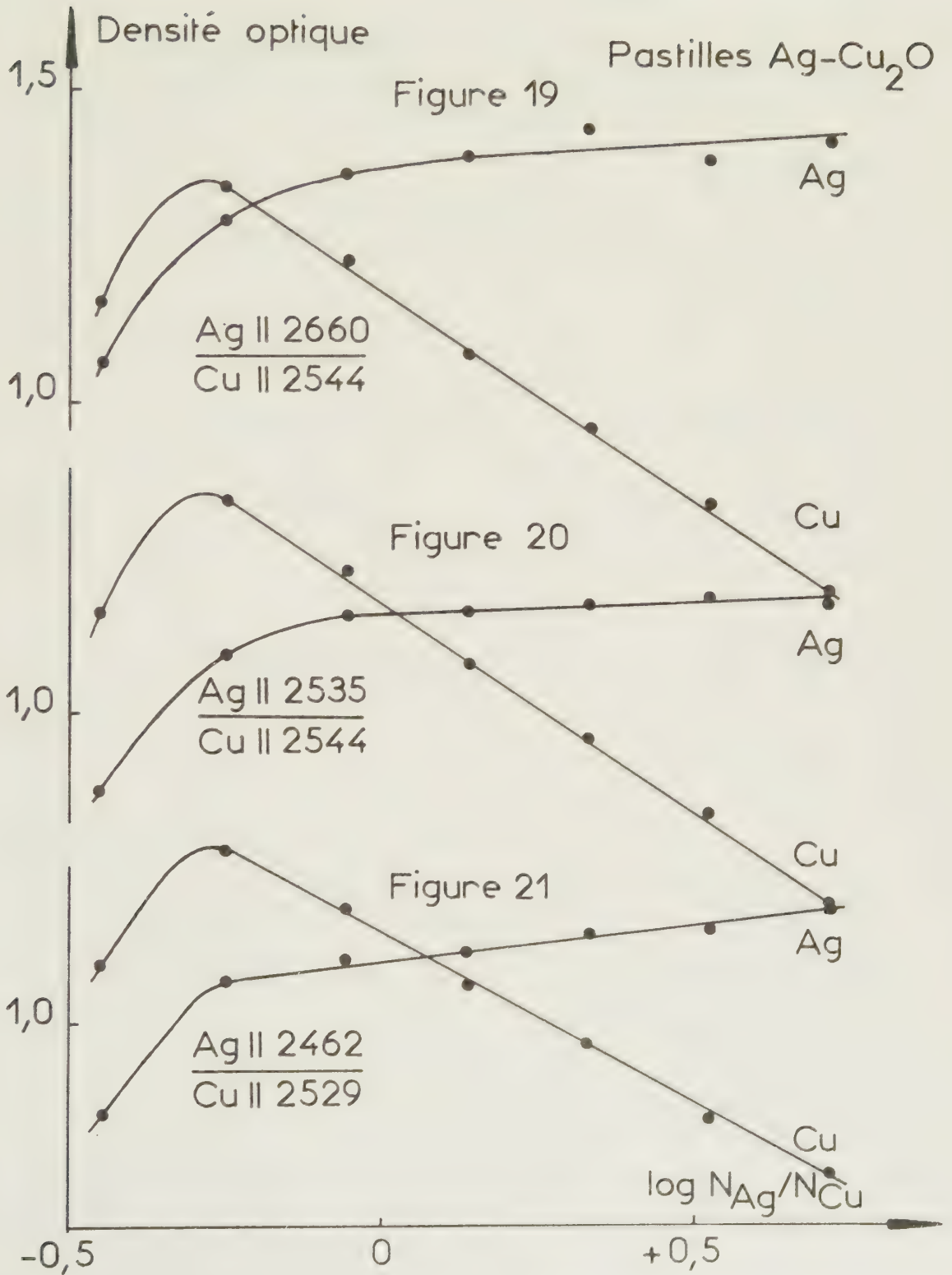


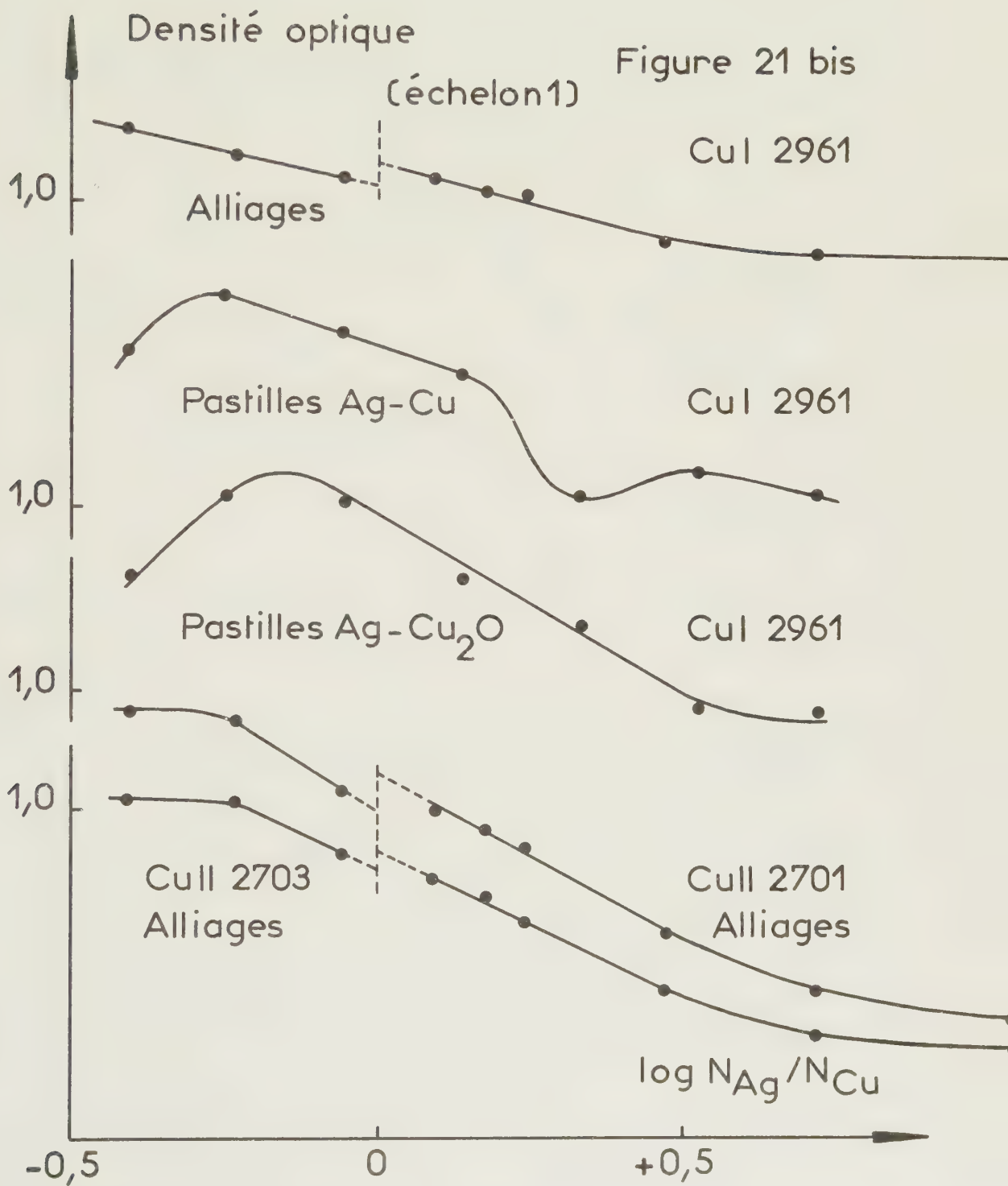


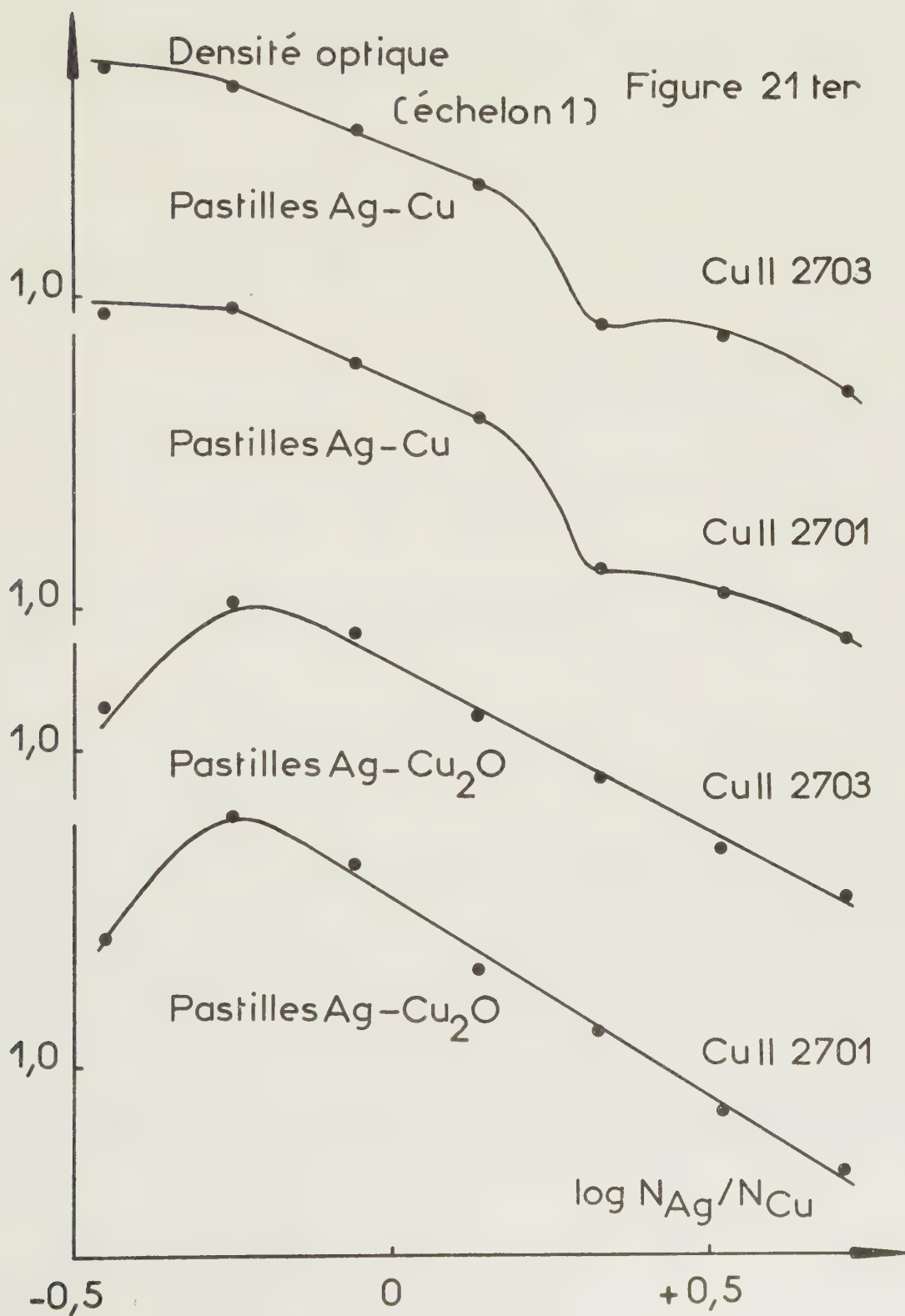












celle par unité de temps. Nous pouvons admettre, dans le cas de l'étincelle où les phénomènes de volatilisation sélective sont négligeables, que les rapports précédents N_{Ag}/N_{Cu} et N'_{Ag}/N'_{Cu} peuvent être confondus avec le rapport des nombres d'atomes présents dans l'échantillon.

$$\text{Nous posons ici : } \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}} = \frac{N'_{Ag}}{N'_{Cu}}, \text{ avec } N'_{Ag} > N_{Ag} \text{ et}$$

$N'_{Cu} > N_{Cu}$. N' se rapporte donc aux pastilles Ag-Cu et N aux alliages de même composition.

$$\text{Nous aurons } \Delta S = \frac{1}{p} \left(\log \frac{k_1}{k_2} + \log \frac{N_{Ag}^{m_1}}{N_{Cu}^{m_2}} \right)$$

$$\Delta S' = \frac{1}{p} \left(\log \frac{k_1}{k_2} + \log \frac{N'_{Ag}^{m_1}}{N'_{Cu}^{m_2}} \right)$$

$$\text{d'où } \Delta S' - \Delta S = \frac{1}{p} (m_1 - m_2) \log \frac{N'_{Ag}}{N_{Ag}}$$

Ecrit sous cette forme, la variation de ΔS est supposée provenir de la seule différence entre les nombres d'atomes N' et N , sans que les facteurs k_1 , k_2 , m_1 et m_2 aient varié d'une émission à l'autre. Si l'on peut admettre à priori qu'il en est bien ainsi pour les coefficients k , il faut considérer par contre le caractère invariable donné aux exposants m , comme une simple hypothèse de travail. On peut remarquer cependant que si l'on ne tient pas compte des accidents (que nous étudierons plus loin) présentés par les courbes représentatives des variations de densité optique, on trouve pour les alliages et pour les pastilles des dispositions grossièrement parallèles. Cela tiendrait à accréditer l'hypothèse d'une faible variation des coefficients m .

Si l'on considère les courbes de dosage obtenues avec les raies d'arc Ag I 3382 et Cu I 3247 (figure 2), l'expression de la variation,

$\Delta S' - \Delta S$, de la différence d'efficiencia, permet de conclure, sous réserve de la validité des hypothèses précédentes, que m_2 est supérieur à m_1 pour les taux d'argent inférieurs à 45-50 %. Pour les taux supérieurs c'est l'inverse qui serait constamment vérifié, en faisant du moins abstraction de la zone incertaine où se manifestent les perturbations responsables des cassures de la figure 2.

Si l'on se reporte à présent aux courbes qui représentent les variations de la densité optique de chacune des raies en fonction du logarithme du rapport N_{Ag}/N_{Cu} pour les alliages (fig. 7), on constate que la densité relative à Cu I 3383 est sensiblement constante jusqu'aux environs de 70 % d'argent, malgré la décroissance du rapport N_{Cu}/N_{Ag} . Après la zone perturbée qui se prolonge un peu au delà de 80 %, cette densité augmente même légèrement. On peut en déduire, indépendamment de toute hypothèse de départ, que le coefficient m_2 croît constamment lorsque le titre en Argent s'élève. C'est là un résultat normal qui peut trouver une explication immédiate dans la diminution de la self absorption, quand le pourcentage du Cuivre s'abaisse.

Si l'on se place maintenant dans l'hypothèse où la variation $\Delta S' - \Delta S$ peut être considérée comme proportionnelle à $(m_1 - m_2)$, on doit admettre que le coefficient m_1 , lui aussi, croît constamment avec le titre en argent.

Un tel résultat est assez surprenant, au point que l'on serait tenté d'incriminer les hypothèses faites au départ. Cependant il faut noter que ces mêmes hypothèses conduisent aux mêmes conclusions pour les quatre couples de raies d'étincelle, du moins en certains domaines des concentrations, là où le raisonnement est applicable. Mais surtout, on peut faire à l'appui de l'interprétation précédente deux remarques majeures :

A? - La première de ces remarques se rapporte au fait que les quatre raies d'étincelle Ag II étudiées, donnent toutes, dans le cas des alliages (figures 8, 9, 10 et 11), une courbe des densités optiques qui ne présente aucun palier vers les titres élevés en argent, au moins jusqu'aux taux de 95 %. Bien plus encore, toutes ces courbes ont une concavité tournée vers le haut. A l'opposé, les courbes de densité optique relatives aux raies Cu II présentent, toujours dans le cas des alliages,

un palier dès que le pourcentage de cuivre dépasse 50 % (figures 8 et 11). Cette opposition qui existe entre la variation des densités optiques des raies d'étincelle du cuivre et de l'argent, respectivement pour les bas titres et pour les titres élevés en argent, se retrouve aussi pour les raies d'arc (figure 7).

Tout se passe comme si l'émission était favorisée par une plus grande abondance des atomes d'argent, le phénomène étant suffisamment marqué dans le cas des alliages pour apparaître au travers des effets normaux dus à la self-absorption de l'argent vers les titres élevés. Dans le cas des pastilles, où l'émission est beaucoup plus intense, l'augmentation du pourcentage de l'argent paraît jouer un moindre rôle. Cela se manifeste en particulier dans l'inversion de la concavité de courbes de densité optique des raies d'étincelle, aussi bien pour l'argent que pour le cuivre (figures 13, 14, 15 et 16), et dans l'augmentation de la courbure vers le bas, pour les raies d'arc (figure 12).

Signalons ici une particularité des courbes représentatives des variations de densité optique pour le cuivre : en allant vers des pourcentages croissants de cet élément on atteint plus rapidement un palier dans le cas des alliages que dans le cas des pastilles, bien que l'intensité absolue des raies soit plus faible dans le premier cas que dans le second, et cela aussi bien pour les raies d'arc que pour les raies d'étincelle.

B. - La seconde remarque qui peut être faite à propos de l'augmentation avec le pourcentage d'argent, du coefficient m_1 relatif à cet élément, se rapporte aux anomalies des courbes représentatives des variations de la densité optique. Ces anomalies seront étudiées plus loin, dans le même chapitre, avec un certain nombre d'autres. Indiquons dès à présent que l'on observe, dans le cas des alliages, une augmentation très rapide de l'intensité de toutes les raies d'étincelle de l'argent, lorsqu'on passe de $N_{Ag} < N_{Cu}$ à $N_{Ag} > N_{Cu}$.

On peut renouveler ici l'observation faite au cours de l'exposé relatif à la première remarque (A) où les phénomènes observés dans le cas des alliages ne se retrouvaient pas avec les pastilles Ag-Cu. Notons également que la variation d'intensité dans la région des concentrations

pour lesquelles N_{Ag} est sensiblement égal à N_{Cu} , n'apparaît pas avec les raies d'arc, de même que les phénomènes signalés dans la première remarque étaient beaucoup moins visibles avec les raies d'arc qu'avec les raies d'étincelle. Cela tendrait à prouver qu'il s'agit dans les deux cas des manifestations du même phénomène qui aurait pour conséquence l'augmentation de l'intensité des raies, particulièrement de celles de l'argent, lorsque le pourcentage de cet élément croît. Cette augmentation se traduirait ainsi par un exposant m_1 relatif à l'argent qui augmenterait avec le taux de cet élément au lieu de diminuer comme cela est habituel.

PARTICULARITES DES COURBES DE DOSAGE. -

Les courbes de dosage (figures 2, 3, 4, 5 et 6) présentent un certain nombre de cassures particulièrement marquées avec la première série d'étalons, celle des alliages. Dans le cas des pastilles Ag-Cu on observe également quelques cassures, généralement moins prononcées, ou de simples ruptures de pente, tandis qu'il n'apparaît aucun phénomène de ce genre avec les pastilles Ag-Cu₂O.

Si l'on s'en tient aux seules courbes de dosage, il est très difficile, sinon même impossible, de grouper ces anomalies autour de quelques types bien définis. Par contre, en se rapportant aux courbes représentatives des variations de la densité optique en fonction du logarithme du rapport N_{Ag}/N_{Cu} , on s'aperçoit que les phénomènes responsables des anomalies précédentes se produisent toujours en deux domaines déterminés de concentrations, alors même que les anomalies qui en résultent sur les courbes de dosage peuvent être largement déplacées dans un sens ou dans un autre. C'est sans doute là une constatation qui vaut pour bien d'autres courbes d'analyse, mais qui apparaît ici d'une manière particulièrement nette (Voir notamment Ag II 2462 / Cu II 2529).

A. - Le premier des domaines où se manifestent des anomalies répétées dans les courbes de variation des densités optiques, est celui où N_{Ag} est sensiblement égal à N_{Cu} . Nous avons déjà donné quelques indications à ce propos. Ajoutons que si les raies d'étincelle de l'argent présentent toutes, dans cette région, la même anomalie, celle-ci ne se

manifeste avec le cuivre que pour la raie Cu II 2529 (figure 11). Il est vrai que la décroissance du pourcentage de cuivre atténue quelque peu le phénomène. Rappelons que les raies d'arc n'y sont pas sensibles et que ces anomalies disparaissent pratiquement avec l'augmentation générale des intensités, qu'il s'agisse des pastilles Ag-Cu ou Ag-Cu₂O.

B.- Le second domaine où se manifestent des perturbations dans l'émission, se situe entre 70 et 75 % d'argent. Il s'agit là d'une chute brutale (voir les figures 7 et 14, par exemple) des intensités du cuivre et de l'argent qui apparaît dans les courbes relatives aux raies d'arc, pour les alliages et pour les pastilles Ag-Cu, ainsi que dans toutes les courbes relatives aux raies d'étincelle pour les pastilles Ag-Cu. La chute est évidemment beaucoup plus marquée cette fois-ci pour les raies du cuivre que pour celles de l'argent, puisque pour ces dernières elle peut se trouver plus ou moins masquée, par l'augmentation du pourcentage d'argent. Elle reste cependant toujours visible, au moins sous forme d'un palier, comme cela apparaît sur la figure 15. On peut supposer que la concentration eutectique (72 % d'argent) joue un certain rôle, peut-être dans la fusion superficielle produite par l'étincelle (absence de toute perturbation pour les pastilles Ag-Cu₂O). Au cas où cette hypothèse se vérifierait au cours de recherches ultérieures, il est vraisemblable que ce serait la formation de l'eutectique qui apparaîtrait comme l'une des causes des perturbations, étant donné l'absence de ces dernières pour les raies d'étincelle de l'alliage.

Dans le cas des pastilles Ag-Cu₂O, la forte décroissance des intensités qui se remarque sur tous les diagrammes (figures 17 à 21) dans la région des bas titres en argent, ne correspond sans doute qu'à l'augmentation importante de la résistivité des pastilles qui se produit lorsque le volume occupé par l'oxyde devient nettement plus important que celui laissé à l'argent. Le phénomène n'est pas inconnu dans le cas des alliages antiques.

EMISSION DU CUIVRE SOUS FORME METALLIQUE OU SOUS FORME D'OXYDE. -

Si l'on veut établir une comparaison entre l'émission du cuivre engagé dans l'oxyde et celle du cuivre métallique, il est préférable de se rapporter aux courbes de dosage qui correspondent aux pastilles Ag-Cu plutôt qu'à celles des alliages de même composition. Les intensités sont en effet comparables dans les deux premiers cas, alors qu'elles sont beaucoup plus faibles avec les alliages. Indépendamment des quelques perturbations qui ont été signalées avec les pastilles Ag-Cu, on constate d'une manière tout à fait générale que l'émission du cuivre sous forme de Cu_2O est inférieure à celle du cuivre métallique pour les bas titres en argent et qu'elle est au contraire supérieure à cette dernière pour les titres élevés. Cela apparaît de manière évidente, si l'on se rappelle qu'avec la représentation adoptée pour les courbes de dosage Ag- Cu_2O , chaque point de la courbe se trouve décalé horizontalement de 0,302 si l'émission du cuivre ne dépend pas de sa liaison avec l'oxygène. Cette distance horizontale augmente si l'émission du cuivre métallique est supérieure à celle de l'oxyde ; elle diminue dans le cas contraire.

Pour les pastilles Ag- Cu_2O les diagrammes 2 à 6 montrent que tout se passe comme si le pourcentage de cuivre était aux bas titres 1,2 à 1,3 fois plus faible qu'en réalité. Aux titres élevés, par contre, le rapport est inverse.

o
o o
o

CHAPITRE III

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES ALLIAGES MONETAIRES ANTIQUES EN RELATION AVEC LES PROBLEMES D'ANALYSE

A. - TEXTURE DES FLANS MONETAIRES. -

=====

L'étude des orientations préférentielles créées par la frappe a d'abord été entreprise en vue de son application aux phénomènes d'oxydation superficielle dans les alliages antiques. En particulier, il paraissait souhaitable de pouvoir clairement distinguer si l'anisotropie de la couche d'oxyde devait s'interpréter comme le résultat d'une croissance basaltique, fréquemment signalée par différents auteurs (5, 11, 31) ou comme une épitaxie par remplacement au sein d'un matériel polycristallin. Nous montrerons plus loin (même chapitre, B) que ce dernier mécanisme constitue de fait la règle générale au cours de l'oxydation des alliages antiques, bien qu'il paraisse exceptionnel dans la formation des couches épaisses d'oxydation aux températures élevées. (23).

Une autre raison de cette étude des textures avait été une recherche entreprise sur l'écrouissage des flans monétaires et sur les modifications structurales produites au cours du temps.

Enfin la connaissance des orientations préférentielles dues à la frappe revêt une importance particulière en de nombreux problèmes qui touchent aux techniques de fabrication dans l'antiquité (34, 35, 36).

NOTIONS GENERALES. -

Les flans étudiés ici ont en moyenne de 15 à 20 mm de diamètre, leur épaisseur varie, suivant les régions, entre 1 et 2 mm.

L'examen métallographique montre qu'il faut distinguer à l'intérieur du flan trois zones grossièrement concentriques, dont une seule présente un laminage marqué : il s'agit de la zone intermédiaire qui débute à environ 2 mm du bord externe et forme une couronne de 4 à 5 mm de largeur (figure 22). Cette zone laminée est en gros celle qui correspond au champ du droit de la monnaie (dont le relief central est le plus marqué) ; elle en épouse plus ou moins les irrégularités. C'est la seule qui possède une structure très caractérisée se retrouvant sans modification sensible d'un exemplaire à un autre.

La zone externe comprend les régions situées au voisinage immédiat de la tranche ; elle a une texture qui dépend des positions respectives du flan et des coins au moment de la frappe, de la présence éventuelle d'une virole (absente ici), etc... La texture de cette zone, ainsi que celle de la zone centrale, ne sera pas étudiée ici, car leur connaissance n'intervient qu'à propos de questions techniques diverses (34, 35, 36). Notons bien que dans le cas des monnaies, il faut toujours distinguer la texture d'ensemble qui dépend essentiellement du profil général imposé par la frappe (seule texture dont nous nous préoccupons ici), d'une texture mineure liée aux accidents du relief. La connaissance de cette dernière est cependant indispensable pour déterminer les régions où l'on peut observer, par examens non destructifs, sous incidence rasante, les effets dus aux orientations préférentielles (même chapitre, B).

FIGURES DE POLES. -

Dans la zone intermédiaire laminée, la seule que nous considérons dorénavant, les cristallites présentent une disposition imposée par l'écoulement du métal à la frappe qui admet le plan équatorial de l'anneau comme plan de symétrie, et toute direction radiale dans ce plan comme axe binaire de symétrie. Cette structure radiée, jointe à la petite taille des échantillons, n'a pas permis la mise en œuvre d'une méthode de détermination quantitative des figures de pôles. Par exemple,

avec le goniomètre de texture Philips PW 1078, en supprimant tout mouvement de translation, et dans les conditions de résolution maximale, la divergence angulaire entre les différents points de la surface explorée ne peut être rendue inférieure à 50° , ce qui ôte toute signification aux résultats obtenus dans ces conditions.

La construction, point par point, de la figure de pôle à partir des clichés de diffraction pris sous différentes orientations, ne nous a pas apporté de solution satisfaisante par suite du manque de précision de la méthode, et de la difficulté de raccorder les unes aux autres les intensités mesurées sur les différents clichés. De fait, les clichés de diffraction obtenus suivant certaines directions particulières sont assez facilement interprétables, en sorte que la construction précédente n'apporte aucun élément vraiment nouveau.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.-

Les échantillons enrobés dans l'araldite, puis découpés en plaquettes, ont été amincis par abrasion mécanique après avoir été collés sur un support. Une fois détachés de leur support ils ont été amenés à l'épaisseur voulue par dissolution dans l'acide nitrique, cette dissolution ayant en outre l'effet bien connu de faire disparaître la zone superficielle perturbée par les actions mécaniques. Le rayonnement utilisé est le rayonnement filtré (Zr) de l'anticathode de Molybdène sous une tension de 50.000 volts.

Générateur à tension constante PW 1009/30 de Philips.

Chambre plane universelle PW 1030.

Le faisceau de rayons X a un diamètre de 0,5 mm : dans ces conditions la divergence angulaire entre les différents points de la surface irradiée reste toujours inférieure à 2° .

La distance plaque échantillon, étalonnée avec les constituants purs Ag et Cu est de 62,9 mm.

Films Kodak, Kodirex bicouche.

Densitomètre Nouvelle-Calédonie de Jobin-Yvon, modifié pour l'enregistrement.

Le densitométrage ne pouvant être effectué le long des anneaux, par rotation du cliché, on a procédé par enregistrement suivant des rayons régulièrement espacés, généralement tous les degrés.

CARACTERISTIQUES GENERALES. -

La texture des flans monétaires se caractérise par l'existence, en chaque point de la zone intermédiaire définie précédemment, d'une double texture de fibre. Celle-ci est constituée par le groupement dans deux directions orthogonales d'un type donné d'axe cristallin (nous montrerons qu'il s'agit d'un axe $\langle 112 \rangle$) et non, comme il est fréquent, par la concentration de deux axes cristallins d'indices différents suivant une direction unique. En chaque point les deux directions orthogonales autour desquelles sont concentrées les axes sont toutes deux contenues dans le plan parallèle au plan équatorial, l'une de ces directions étant la direction radiale, l'autre la direction perpendiculaire.

Cette texture se traduit par l'obtention de diagrammes de fibre d'un type unique, à partir de sections ayant l'une ou l'autre des orientations représentées figure 22. Le diagramme reproduit figure 23 a été pris dans des conditions qui correspondent à la première disposition indiquée sur la figure 22.

Les deux phases de l'alliage, argent et cuivre, apparaissent avec la même texture. Sur une vingtaine d'exemplaires étudiés, dont les titres en argent vont de 95 % à 40 %, aucune différence n'a pu être mise en évidence, par densitométrie des taches du cliché, entre l'orientation des cristaux de l'une ou l'autre phase.

Figure 22

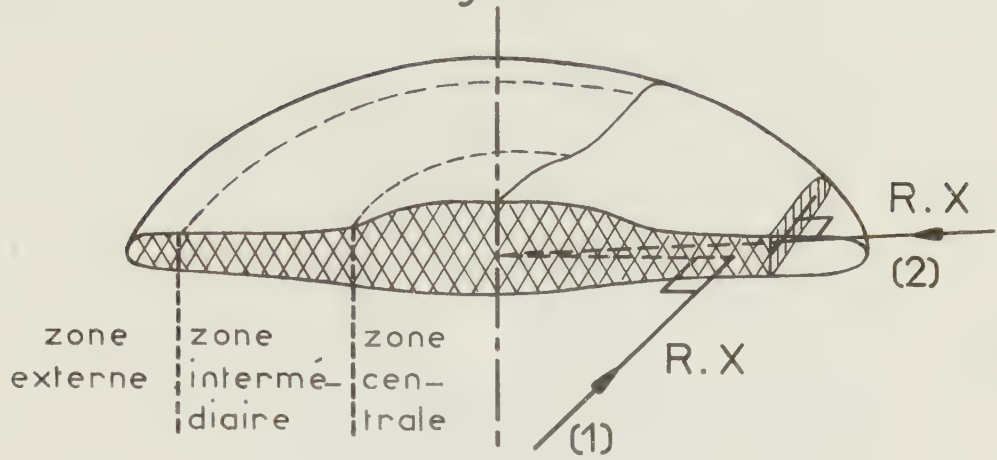


Figure 24

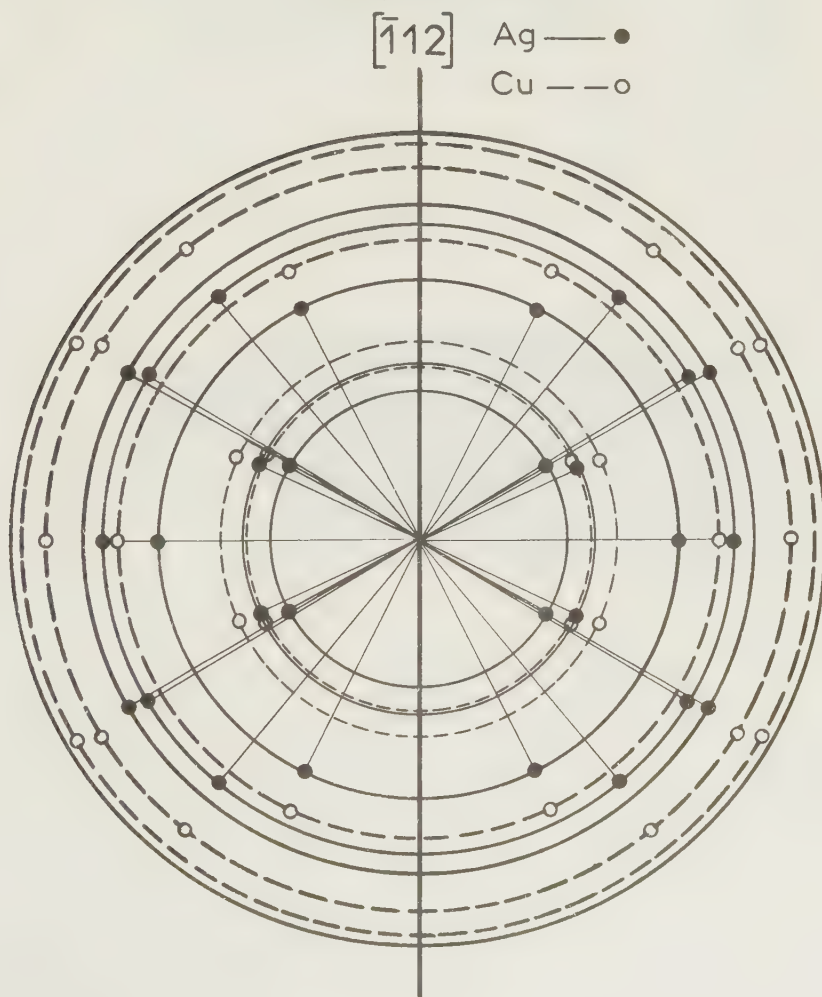




Figure 23. - Alliage à % d'Argent

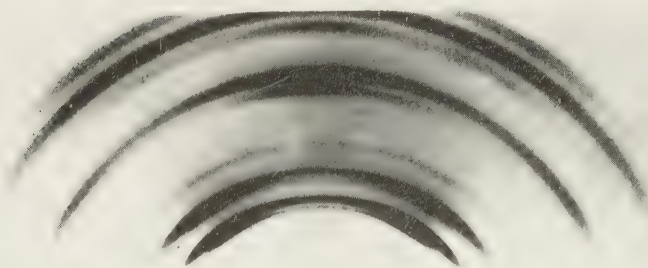


Figure 25. - Alliage à 48,7-% d' Argent.

DETERMINATION DE L'AXE DE FIBRE. -

A première vue, les diagrammes obtenus suivant les deux directions orthogonales définies précédemment, rappellent beaucoup ceux qui ont un axe ternaire comme axe de fibre. Cependant, les divergences angulaires constatées entre le diagramme théorique et le cliché, ne permettent pas de conserver cette hypothèse. Par exemple, l'angle entre la projection de l'axe sur le cliché (vertical sur le diagramme de la figure 23) et le rayon qui joint le centre du cliché aux taches (111) devrait être théoriquement de $70^{\circ}18'$ pour l'argent, alors que le cliché présente manifestement une disposition sénnaire. En utilisant la méthode classique qui consiste à déterminer par le calcul les angles δ que doivent former avec l'axe de fibre, les rayons joignant chacune des taches du cliché au centre, on vérifie que seule l'hypothèse d'un axe du type $\langle 112 \rangle$ rend compte des positions angulaires observées sur le cliché. On sait que l'angle δ est déterminé par la relation $\cos \delta = \frac{\cos \alpha}{\cos \theta}$, α étant l'angle qui existe entre l'axe de fibre et la rangée réciproque correspondant à la famille de plans dont on observe la réflexion, θ étant l'angle de Bragg. L'ensemble des résultats théoriques pour les 5 premiers anneaux du diagramme est reporté sur le tableau IX. On a pris la notation habituelle $(\bar{1}12)$ pour l'axe de fibre, notation qui correspond à celle d'un plan privilégié (110) dont nous montrerons l'existence.

TABLEAU IX

Indices des noeuds réciproques	cos α	α	cos θ Ag	cos θ Cu	cos δ Ag	δ Ag	cos δ Cu	δ Cu
$\bar{1}11$ $1\bar{1}1$ Strate 0	0	90°	0,98863	0,98546	0	90°	0	90°
$\bar{1}\bar{1}1$ 111 Strate 1	0,47140	61°52'	"	"	0,47682	61°31'	0,47836	61°25'
$\bar{1}11$ $1\bar{1}\bar{1}$ Strate 2	0,94281	19°28'	"	"	0,95365	17°31'	0,95672	16°55'
$\bar{2}00$ 020 Strate 1	0,40825	65°54'	0,98483	0,98058	0,41453	65°31'	0,41633	65°24'
002 $0\bar{2}0$ Strate 2	0,81650	35°16'	"	"	0,82908	34°	0,83267	33°38'
$\bar{2}\bar{2}0$ 220 Strate 0	0	90°	0,96945	0,96086	0	90°	0	90°
$0\bar{2}2$ 202 Strate 1	0,28867	73°13'	"	"	0,29777	72°41'	0,30043	72°31'
$\bar{2}20$ $2\bar{2}0$ Strate 2	0,57735	54°44'	"	"	0,59554	53°27'	0,60087	53°04'

TABLEAU IX (suite)

202	022	0, 86603	30°0'	0, 96945	0, 96086	0, 89332	26°42'	0, 90131	25°40'
	Strate 3								
311	131	0	90°	0, 95766	0, 94552	0	90°	0	90°
131	311								
	Strate 0								
311	131	0, 24618	75°45'	"	"	0, 25706	75°06'	0, 26036	74°55'
	Strate 1								
311	113	0, 49237	60°30'	"	"	0, 51414	59°04'	0, 52074	58°37'
	Strate 2								
311	131	0, 73855	42°24'	"	"	0, 77120	39°32'	0, 78110	38°39'
113	113								
	Strate 3								
	113	0, 98473	10°01'	"	"				
	Strate 0								
222	222	0	90°	0, 95372	0, 94049	0	90°	0	90°
	Strate 0								
222	222	0, 47140	61°52'	"	"	0, 49428	60°23'	0, 50123	59°55'
	Strate 2								
222	222	0, 94281	19°28'	"	"	0, 98856	8°40'		
	Strate 4								

PLAN PRIVILEGIE. -

La comparaison du tableau IX avec les diagrammes du type de celui de la figure 23, montre qu'un certain nombre de réflexions ne se produisent pas.

Sans introduire aucune hypothèse sur la nature du plan privilégié qui rendrait compte des taches absentes, on peut calculer l'angle γ dont il faut faire tourner le réseau autour de l'axe $(\bar{1}12)$ pour amener les nœuds réciproques en position de réflexion. Nous prendrons comme origine arbitraire pour le repérage des angles de rotation γ , la position pour laquelle le plan (110) est parallèle au plan équatorial. Les deux valeurs indiquées sur le tableau X correspondent aux deux positions également probables obtenues en inversant les directions réciproques (110) et $(\bar{1}\bar{1}0)$. Les calculs sont faits pour la phase cuivre de l'alliage. Les signes n'ont qu'une valeur relative à l'intérieur de chaque colonne pour différencier les rotations de sens opposés.

On constate que seules les taches pour lesquelles l'angle γ est inférieur à 34° apparaissent sur le cliché. Les autres sont toujours absentes : en particulier sur la strate 1 la tache (202) n'apparaît jamais, l'angle γ qui lui correspond étant de 42° environ.

Le fait que les réflexions observées soient celles pour lesquelles l'angle γ est petit, indique bien que le plan (110) reste voisin du plan équatorial. On aurait donc ainsi une texture du type $(\bar{1}12)$ (110) .

Cependant il ne faut pas perdre de vue le caractère quelque peu arbitraire de la détermination du plan privilégié. En effet, étant donné la valeur élevée que peut prendre l'angle γ , il n'est pas impossible d'obtenir le même diagramme théorique par d'autres combinaisons de plans, par exemple $\{311\}$.

En fait, il est vraisemblable que la direction (110) joue bien un rôle important. On peut faire deux remarques à ce propos.

TABLEAU X

Strate	Noeuds réciproques	γ en degrés origine (110)	γ en degrés origine ($\bar{1}\bar{1}0$)	taches présentes :+
0	$\bar{1}1\bar{1}$	99,8	80,2	
0	$1\bar{1}1$	- 80,2	- 99,8	
0	220	16,1	- 16,1	+
0	$13\bar{1}$	50,5	12,5	+
0	311	- 12,5	- 50,5	+
0	$\bar{2}2\bar{2}$	109,9	70,1	
0	$2\bar{2}2$	- 70,1	- 109,9	
1	111	- 11,2	- 33,4	+
1	020	51,6	26,8	+
1	202	- 41,6	- 75,4	
1	$\bar{1}3\bar{1}$	83,5	44,3	
2	$\bar{1}11$	120,7	59,3	
2	002	- 70,1	- 109,9	
2	$\bar{2}20$	109,9	70,1	
2	$1\bar{1}3$	- 68	- 112	
2	131	33,5	- 10,5	+
2	222	0,5	- 44,9	+
3	022	33,7	- 33,7	+
3	113	- 21,9	- 79,7	+
3	$\bar{1}31$	79,7	21,9	+

La première de ces remarques a trait au fait que la valeur maximale prise par l'angle γ est sans doute notablement inférieure à 34° . En effet, cette valeur est celle qui devrait correspondre à la tache (022) sur la troisième strate. Or, nous montrerons plus loin que la tache (022) paraît due principalement aux effets de la seconde orientation préférentielle $(\bar{1}12)$, orthogonale à la première, et dont la direction moyenne des axes $(\bar{1}12)$ est alors confondue avec la direction du faisceau de rayons X. Notons que la première tache qui vient après (022) par valeur décroissante de γ est la tache (020) sur la première strate, l'angle γ n'étant plus alors que de 27° .

La seconde remarque fait appel aux résultats bien connus des effets de compression uniaxe sur la texture des métaux (9). On sait que les textures de compression des métaux cubiques à faces centrées se caractérisent par une répartition presque régulière, suivant l'axe de compression, des directions allant de (110) à (311) . Dans le cas particulier qui nous intéresse une telle répartition entraînerait une rotation théorique γ autour de $(\bar{1}12)$ de $+31,5^\circ$, résultat qui concorde donc d'une manière particulièrement satisfaisante avec les données expérimentales. En conséquence nous continuerons donc à représenter symboliquement la texture observée suivant l'une et l'autre des deux directions orthogonales, radiale et tangentielle, par les indices $(\bar{1}12)$ (110) . On trouvera d'ailleurs plus loin quelques arguments supplémentaires en faveur d'une telle interprétation.

ECART DES AXES $(\bar{1}12)$ AVEC LA DIRECTION MOYENNE. -

Un autre caractère marquant des textures de compression est l'absence d'orientation (111) au voisinage de la direction de compression. L'axe (111) reste généralement à plus de 20° de cette direction : or cela supposerait que l'amplitude de la désorientation dans le plan perpendiculaire au faisceau incident et qui contient la direction moyenne des axes $(\bar{1}12)$, fût inférieure à 8° . Il est manifeste, sur la vue des diagrammes, que cette valeur est quelque peu dépassée : pour l'ensemble des clichés étudiés elle se situe entre 10° et 15° . On peut cependant considérer cet écart comme assez satisfaisant étant donné le faible taux de compression (réduction d'épaisseur généralement de

l'ordre de 25 %). Cette désorientation apparaît plus réduite encore si l'on tient compte de celle qui existe dans le plan perpendiculaire au précédent et qui contient également la direction moyenne des axes $(\bar{1}12)$, c'est-à-dire la désorientation dans un plan parallèle au plan équatorial. Si l'on calcule la valeur minimale dont il faut incliner l'axe $(\bar{1}12)$ pour obtenir une tache sur la projection de la direction moyenne des axes $(\bar{1}12)$ sur le cliché, on trouve respectivement pour l'argent et le cuivre les valeurs suivantes :

	(111)	(200)	(220)	(113)	(222)
Ag.	10°49'	25°17'	40°31'	6°33'	1°58'
Cu.	9°41'	23°57'	38°37'	8°58'	0°24'

Les plans (200) donnant toujours une réflexion sur la direction médiane considérée, on peut en déduire que la désorientation minimale est toujours supérieure à 25°. Le cône des axes $(\bar{1}12)$ n'est donc pas de révolution. Notons aussi que les plans (220) ne donnent jamais de réflexions dans ces conditions, ce qui assigne une limite supérieure à la désorientation.

On peut remarquer que dans l'hypothèse où l'on aurait un axe (111) dans la même direction que les axes $(\bar{1}12)$ (et l'on sait que dans une texture de laminage ces axes vont fréquemment de pair (10), les angles nécessaires pour qu'il y ait une réflexion sur la direction médiane, s'intervertissent pratiquement entre (200) et (220). L'absence de toute réflexion pour (220) confirme celle de l'axe (111) suivant les deux directions orthogonales : direction radiale et direction tangentielle.

COMPARAISON ENTRE LE DIAGRAMME THEORIQUE ET LES CLICHES DE RAYONS X. :

Si l'on compare avec soin l'ensemble des diagrammes obtenus et le diagramme théorique correspondant à la texture $(\bar{1}12)(110)$, reproduit figure 24, on note certaines particularités qui se répètent systématiquement. Les maxima des différentes taches présentent tous un décalage de quelques degrés par rapport à la position théorique, mal-

gré tout le soin pris à l'orientation des échantillons. Cet écart résiduel paraît devoir s'expliquer aisément si l'on tient compte de la désorientation importante de l'axe ($\bar{1}12$) dans les plans parallèles au plan équatorial. On peut en effet calculer qu'une telle désorientation tend à déplacer les maxima des diverses taches en direction de la projection de l'axe de fibre sur le cliché. Par exemple une inclinaison de 25° , qui est l'inclinaison minimale des axes ($\bar{1}12$) dans le plan équatorial, déplace les maxima des taches (111) de la première strate, d'environ 3° . Pour les taches (022) de la troisième strate, ce déplacement atteindrait 15° . Or la seule exception que l'on constate sur les clichés, concerne justement les taches (022) dont les maxima s'écartent de l'axe de fibre au lieu de s'en rapprocher. Nous avons déjà indiqué que cette particularité ne pouvait s'expliquer que si les taches observées provenaient surtout des réflexions (022) correspondant à l'autre direction préférentielle, orthogonale à la première. Les noeuds (022) sont en effet les seuls noeuds réciproques voisins de l'origine qui arrivent en position de réflexion lorsque le faisceau de rayons X est dirigé suivant l'axe de fibre. Ils donnent dans ces conditions une tache dont le maximum se situe à environ 32° de l'autre direction médiane ($\bar{1}12$) (calcul effectué pour la phase argent).

RELATIONS ENTRE LES DEUX ORIENTATIONS PRIVILEGIEES.-

Nous avons déjà indiqué la complète similitude qui existe entre les caractéristiques géométriques relatives aux clichés pris suivant les dispositions (1) ou (2) de la figure 22. On peut se demander si les deux textures de fibre observées en chaque point de la zone intermédiaire, sont ou non, totalement indépendantes.

Si l'on se rapporte aux angles que font entre eux les angles $\langle 112 \rangle$, il n'existe, dans un cas général, aucune possibilité pour que les mêmes cristaux puissent participer aux deux textures : celles-ci sont donc indépendantes. Une seule exception concerne les plans parallèles au plan équatorial où il suffit que l'axe ($\bar{1}12$) s'écarte dans ce plan de $19^\circ 28'$ par rapport à la direction moyenne, pour qu'on puisse retrouver un axe de la même forme dans l'autre direction préférentielle, orthogonale à la première. Il est évident que les cristaux qui appartiendraient ainsi aux deux textures perdraient de ce fait leur degré de liberté de

rotation autour de $\langle 112 \rangle$. Peut-être faut-il mettre cette hypothèse en relation avec l'observation montrant que le déplacement des taches de diffraction en direction de la projection de l'axe moyen $(\bar{1}12)$, est toujours inférieur à celui qui devrait correspondre à une désorientation de 25° dans le plan équatorial. Autrement dit, tout se passe comme si les cristaux perdaient progressivement leur possibilité d'orientation aléatoire autour de $(\bar{1}12)$ quand cet axe s'écarte de sa position moyenne tout en restant dans le plan équatorial. Il serait intéressant de pouvoir déterminer les proportions des cristaux qui s'orientent suivant l'une et l'autre des deux directions préférentielles. Malheureusement les comparaisons photométriques entre clichés différents restent assez discutables. Ce qui est certain, c'est que les cristaux s'orientent toujours en bien plus grand nombre suivant la direction radiale que suivant la direction tangentielle. Si l'on se rapporte aux déformations subies par le métal, on constate que l'allongement relatif en un point quelconque de la zone intermédiaire définie plus haut (figure 22) est le même dans les deux directions orthogonales, tant que peuvent être négligés les effets dus à la zone centrale. Si l'on tient compte des perturbations entraînées par les reliefs de la zone centrale, on peut vérifier aisément que l'allongement relatif dans la direction tangentielle décroît au profit de l'allongement radial. Mais le facteur le plus important est sans aucun doute lié à la direction principale d'écoulement. C'est à elle qu'on peut attribuer la texture observée qui se rapproche finalement plus de celle d'un laminage que de celle d'une compression uniaxe simple.

B. - MODIFICATIONS SUBIES PAR L'ALLIAGE AU COURS DU TEMPS.

OXYDATION SUPERFICIELLE. -

La modification qui se rencontre le plus fréquemment dans les alliages antiques de cuivre et d'argent, est une oxydation qui ne touche que la phase riche en cuivre de l'alliage. La transformation de la phase argent en oxyde est tout à fait exceptionnelle malgré ce qu'on peut en lire.

Généralement, au moment de leur découverte, les pièces antiques argent-cuivre sont revêtues d'une couche épaisse de produits d'oxydation. Le plus souvent on a extérieurement des carbonates basiques voisins de la malachite $\text{Cu}_2 (\text{OH})_2 \text{CO}_3$ et de l'azurite $\text{Cu}_3 (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_2$. Au contact de l'interface primitive on trouve presque toujours une couche d'oxyde cuivreux (46, 89). Les pièces sont en principe décappées par lavage à l'acide sulfurique dilué ou mieux, à l'acide citrique, jusqu'à réapparition de la surface primitive. Beaucoup plus rarement, on trouve des patines chlorurées ou sulfurées dont la proportion est négligeable parmi tous les exemplaires que nous avons examinés.

ETUDE AUX RAYONS X.-

Une fois les pièces nettoyées, si l'on opère par diffraction X en retour, on n'obtient jamais que les diagrammes des deux phases de l'alliage. L'oxyde cuivreux n'apparaît en aucun cas, du moins si l'on ne tient compte que des réflexions susceptibles d'être identifiées. On pourrait donc être amené à conclure de cette observation que la totalité de l'oxyde a disparu au nettoyage, d'autant plus que les diagrammes effectués, dans les mêmes conditions, sur les monnaies où la dissolution de l'oxyde cuivreux est incomplète, fournissent les raies caractéristiques du Cu_2O . De fait, l'examen métallographique et l'étude aux Rayons X montrent que la pénétration de l'oxydation sous l'interface primitive est un des éléments permanents des alliages antiques argent-cuivre ; seulement, le mode de génération différent de l'oxyde formé au-dessus de l'interface et de celui formé par oxydation interne, est responsable d'un état de cristallisation plus défectueux dans le second cas que dans le premier.

Si l'on veut obtenir le spectre de diffraction, caractéristique de l'oxyde formé sous l'interface, il faut obligatoirement opérer en transmission en prélevant par exemple la partie superficielle des alliages, et en séparant l'argent, et le cuivre non oxydé, par broyage et lévigation. On obtient ainsi un diagramme dont l'identification à celui de l'oxyde cuivreux est évidente, bien qu'il ne nous ait jamais été possible d'obtenir les raies en retour (essais effectués sur des alliages dont le titre en argent est compris entre 40 et 80 %). Cette cristallisation

défectueuse de l'oxyde explique les raisons pour lesquelles sa présence sous la surface du métal passe fréquemment inaperçue (103).

On parvient encore mieux à mettre en évidence par diffraction X la présence d'oxyde Cu_2O , du moins pour les alliages plus riches en cuivre que l'eutectique, en utilisant une méthode non destructive qui consiste à étudier la surface sous incidence rasante de manière à observer la diffraction directe. Il faut éviter, en principe, d'opérer sur la tranche ou sur les reliefs, étant donné d'une part, le degré d'oxydation souvent très avancé de ces régions où l'oxyde a fréquemment disparu au voisinage de la surface en provoquant une porosité de l'alliage, et d'autre part, le fait qu'en opérant sur des proéminences, on ne touche qu'une fraction très faible de la surface, ce qui facilite certes l'obtention du diagramme, mais décuple les risques d'hétérogénéité. La seule méthode qui nous ait fourni des indications toujours très significatives consiste à opérer sur les parties planes du champ de la monnaie. Avec un faisceau de 0,5 millimètre de diamètre, on obtient ainsi sous 10 ou 15° un diagramme de diffraction très représentatif de la surface étudiée. En contrepartie de cet étalement du faisceau, on ne peut observer, en diffraction directe, que les premières raies, leur élargissement dû aux conditions géométriques du montage, les rendant inutilisables au delà d'une trentaine de degrés (angle 2θ). Cela oblige donc à employer une radiation de courte longueur d'onde, comme celle du molybdène.

Le diagramme de la figure 24 a été obtenu dans ces conditions. On y remarque l'épaississement des anneaux dû à la texture décrite précédemment, le faisceau de Rayons X ayant été orienté dans une direction voisine de celle présumée perpendiculaire à l'axe $(\bar{1}12)$ radial.

EPITAXIE DE L'OXYDE CUIVREUX. -

Pour la compréhension du diagramme de la figure 24, nous rappellerons la succession des distances réticulaires des 5 ou 6 premières raies de l'argent, du cuivre et de l'oxyde cuivreux, ainsi que les rayons des anneaux correspondants, pour une distance plaque-échantillon de 62,9 millimètres, distance assez difficile à maintenir constante en pratique, avec le type de montage utilisé.

Ag -

dpqr	2,359	2,044	1,445	1,231	1,1796
I	100	40	25	26	12
pqr	111	200	220	311	222
r mm	19,6	22,9	34,0	41,6	44,0

Cu -

dpqr	2,088	1,808	1,278	1,0900	1,0436
I	100	46	20	17	5
pqr	111	200	220	311	222
r mm	22,4	26,2	39,6	49,1	52,3

Cu₂O -

dpqr	3,020	2,465	2,135	1,743,	1,510	1,287
I	9	100	37	1	27	17
pqr	110	111	200	211	220	311
r mm	15,1	18,7	21,8	27,3	32,3	39,3

L'examen des diagrammes montre que les raies du cuivre, de l'argent et de l'oxyde cuivreux présentent les mêmes épaissements révélateurs d'une même texture. Cela apparaît d'une manière particulièrement frappante en faisant varier l'orientation du faisceau par rapport à la direction présumée de l'axe ($\bar{1}12$) : les modifications que l'on observe sur le diagramme sont les mêmes pour les trois constituants.

Il est vraisemblable que la croissance épitaxique de l'oxyde au sein même de l'alliage soit un phénomène général dans le cas des alliages antiques. En tous cas, nous l'avons observée sur tous les exemplaires étudiés, chaque fois qu'une orientation préférentielle du métal permettait sa mise en évidence.

L'extrême lenteur avec laquelle se produisent les diffusions à la température ambiante suffit à expliquer l'orientation prise par l'oxyde. Ce phénomène peut être mis en parallèle avec la parfaite conservation des textures micrographiques des alliages dans les couches d'oxydation formées au cours du temps. On retrouve dans ces dernières exactement les mêmes textures que celles observées dans les alliages avant oxydation (63).

COUCHES EPAISSES D'OXYDATION. -

La plupart des couches d'oxydation interne dont nous avons parlé jusqu'ici ont une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de microns. Vis à vis des critères utilisés pour l'étude expérimentale des phénomènes d'oxydation, il s'agit toujours là de couches épaisses (8). Pour les problèmes analytiques qui nous intéressent, il faut faire une distinction entre les couches minces dont l'épaisseur est moindre que 50 microns, et celles dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre (jusqu'à plusieurs millimètres sur certains exemplaires). L'existence des premières n'affecte pas le taux global des échantillons, avec les secondes, par contre, l'analyse chimique ou l'analyse par activation neutronique fournissent un titre global qui peut être notablement différent du titre à l'origine. La distinction paraît, en fait, plus profonde. Si les couches dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de microns ne causent pas de tensions appréciables, par contre, aux rayons X, les autres montrent ces effets de manière très accentuée. Il ne faut pas oublier que l'oxyde cuivreux ayant un facteur d'expansion de 1,69, il a fallu qu'une fraction notable du cuivre passe, par diffusion, à travers l'interface primitive, et vienne former les produits d'oxydation situés au-dessus de cette dernière - Il est fort vraisemblable que les deux types de couches correspondent à des vitesses d'oxydation extrêmement différentes en début d'oxydation. Cela suffirait

à expliquer les inégalités de tensions observées dans ces deux cas. Nous verrons d'ailleurs, à propos de l'analyse des impuretés, que le sens de diffusion des éléments non oxydables est inversé dans les deux types d'oxydation. Quant à la cause responsable de l'un ou l'autre type d'oxydation, elle reste encore assez hypothétique. Jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à la mettre en relation avec la présence d'impuretés particulières dans l'alliage.

Dans le cas des couches épaisses d'oxydation, on peut noter que la texture micrographique de l'alliage est, ainsi que nous l'avons déjà signalé, conservée dans son ensemble (figure 26), exception faite pour certaines tendances à la ségrégation sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Notons que les phénomènes d'épitaxie sont beaucoup moins nets que pour les couches d'oxyde dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de microns, ce qui constitue une présomption supplémentaire en faveur d'une bien plus grande vitesse initiale d'oxydation.

L'interface métal oxyde suit à peu près le contour de la surface extérieure, comme cela est normal quand le phénomène régulateur du processus est la diffusion de l'oxygène dans la couche oxydée. Cette diffusion de l'oxygène est, bien entendu, influencée par différents facteurs physiques, dont l'écrouissage qui l'accélère considérablement. C'est, sans aucun doute, la multiplication des joints et sous-joints de grains créés par l'écrouissage qui favorise la pénétration de l'oxygène. C'est ce qui apparaît également dans le fait que les grains de cuivre sont généralement attaqués, à l'interface métal-oxyde, sur toute leur périphérie.

Indiquons en terminant, que la formation de ces couches épaisses d'oxydation entraîne une fragilité intergranulaire très accentuée.

LOCALISATION DES REGIONS OXYDEES. -

Nous donnerons quelques indications très rapides sur la localisation préférentielle de l'oxydation en certaines régions du flan, étant donné les incidences analytiques que celle-ci peut avoir. Nous avons déjà signalé que les reliefs et la tranche présentent une corrosion



Figure 26 a. - Alliage à 48 % d'argent, partiellement oxydé, sans attaque métallographique, Gr. 80.



Figure 26 b. - Comme 26 a, autre région, Gr. 80.

plus marquée que partout ailleurs. C'est surtout la tranche qui se trouve la plus atteinte, ce qui s'explique aisément si l'on considère les déformations provoquées par la frappe dans cette région (33, 35). Nous avons vérifié, sur de très nombreux exemples, que le titre déterminé chimiquement selon la technique habituelle, qui consiste à prélever un quart environ du flan, dans la partie externe, est toujours supérieur à celui qu'on détermine spectrographiquement en découpant une surface à l'intérieur de la monnaie. Notons même que l'écart entre le titre global déterminé sur la totalité du flan, et le titre déterminé spectrographiquement comme il a été indiqué précédemment, est rarement négligeable, étant donné le volume important que représentent les régions situées au voisinage immédiat de la tranche (voir figure 22).

PRECIPITATION ET DEPOT DE L'ARGENT. -

Au cours de l'oxydation, l'argent en solution solide dans le cuivre précipite sous forme d'amas nettement visibles au milieu des grains d'oxyde. En dehors de cette précipitation normale, on constate très fréquemment que, pour les grains situés au voisinage de la surface, la précipitation d'argent dépasse de beaucoup celle qui résulterait seulement du métal en solution dans le cuivre avant oxydation. Le phénomène paraît surtout marqué dans les régions où l'alliage montre une tendance à devenir plus ou moins poreux. En de nombreux cas, on constate que l'argent nouvellement déposé à presque complètement remplacé certains grains de cuivre proches de la surface (33). Dans les régions particulièrement corrodées, comme la tranche, le phénomène doit même être considéré comme normal. Il ne semble pas qu'on puisse actuellement faire la part de ce qui reviendrait aux actions électro-chimiques ou à une diffusion analogue à celle observée pour l'or (figure 27).

En dehors de quelques cas exceptionnels, le rôle analytique de ce déplacement d'argent au voisinage de la surface ne paraît pas très important.

RECRISTALLISATION ET REARRANGEMENT STRUCTURAL.-

On parle beaucoup, dans les alliages antiques, de la recristallisation de l'argent qui serait cause de leur fragilité fréquemment observée. Pourtant, nous n'avons jamais constaté de recristallisation véritable du métal fortement écroui à la frappe. Tous les cas de fragilité que nous avons rencontrés (une vingtaine environ), étaient dus, sans aucune exception, à la pénétration intergranulaire de l'oxygène, indiquée précédemment. Une centaine d'exemplaires étudiés par diffraction X n'ont montré aucun caractère de recristallisation de l'alliage. Il n'y a que la phase argent, dans la pellicule superficielle, qui présente quelques uns des caractères d'une recristallisation. Malgré cela, l'augmentation de taille des grains y reste toujours très faible, sinon même inappréciable. La modification la plus sensible concerne les distances réticulaires qui sont toujours très voisines de celles de l'argent pur, même s'il existe, à l'intérieur du flan une différence importante entre les paramètres de l'alliage et ceux des phases pures. Cette modification du paramètre peut résulter d'une élimination des atomes de cuivre de la solution solide ou d'une précipitation sub-microscopique d'oxyde au sein de l'argent. Par ailleurs, l'élargissement des raies, consécutif à l'écrouissage, disparaît fréquemment à la surface. Il semble donc qu'on ait affaire beaucoup plus à un réarrangement structural lié au départ du cuivre de la surface, qu'à une recristallisation véritable. Le phénomène est d'ailleurs bien connu pour de nombreuses autres solutions solides (48). Il est ici probablement plus marqué par suite du caractère biphasé de l'alliage. En effet, pour les solutions solides homogènes, bronzes et laitons antiques martelés et recuits par exemple, on obtient facilement, par mesure des paramètres sur la surface de la patine, des indications, significatives quant à la composition de l'alliage, alors qu'il est difficile d'en obtenir sur celle des deux phases de l'alliage argent-cuivre. Par contre, dès que les phases ne sont plus homogènes, cas des bronzes et laitons antiques coulés (79), les indications données par diffraction X sur la surface de l'alliage, à travers la patine, s'écartent notablement de la composition moyenne réelle.

Signalons enfin que, dans le cas des alliages argent-cuivre, la phase riche en cuivre, très altérée, est souvent difficile à mettre en évidence par diffraction en retour. Cela est également vrai pour les dia-

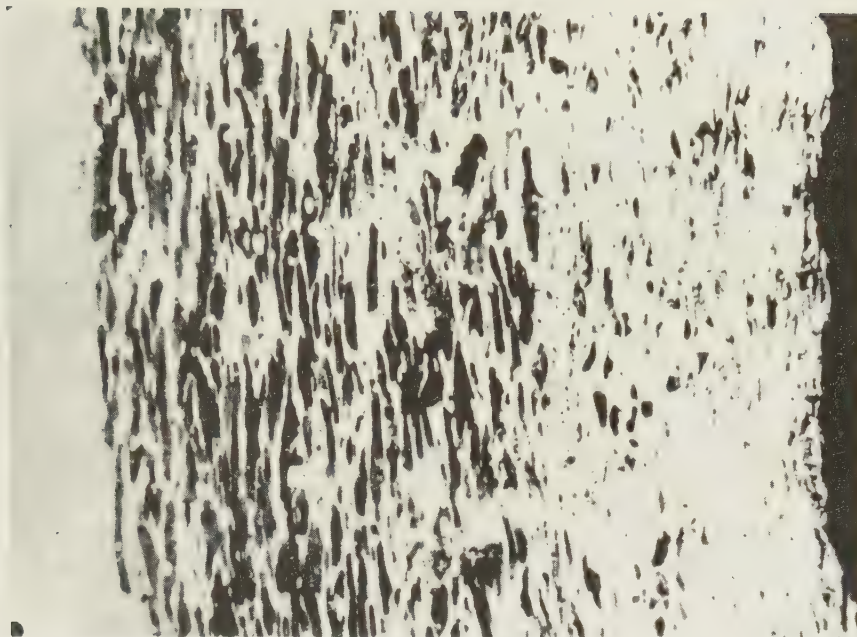


Figure 27 a. - Alliage à 45 % d'Argent, partiellement oxydé, sans attaque métallographique, Gr. 350. On distingue de gauche à droite, une zone d'alliage non oxydé, une zone oxydée avec de très nombreuses cavités, une zone superficielle où l'argent s'est concentré et a remplacé la presque totalité du cuivre initialement présent.



Figure 27 b. - Même échantillon que 27 a, sans attaque métallographique, Gr. 900. Détail d'une région voisine de la précédente, montrant un remplacement partiel du cuivre par l'argent.

grammes obtenus en diffraction directe, sous incidence rasante ; voir, par exemple, l'intensité des réflexions (200) du cuivre et de l'argent sur la figure 25 pour un alliage contenant plus de cuivre que celui avec lequel a été obtenu le diagramme de la figure 23. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette dernière remarque à propos des dosages en fluorescence X.



CHAPITRE IV

DOSAGE DES CONSTITUANTS MAJEURS D'ALLIAGES ANTIQUES DE CUIVRE ET D'ARGENT EN SPECTROGRAPHIE D'ETINCELLE

Les dosages spectrographiques des constituants majeurs des alliages antiques de cuivre et d'argent effectués en spectrographie d'étincelle, le sont presque toujours, et pour des raisons faciles à comprendre, sur la surface primitive des échantillons, débarrassée des produits d'oxydation déposés extérieurement au cours du temps. C'est donc surtout de ce type d'analyses que nous parlerons, mais nous indiquerons également, à l'occasion, les difficultés qui ne disparaissent pas toutes lorsque l'analyse est effectuée sous la surface primitive, après enlèvement d'une couche superficielle.

On a rassemblé sur le tableau XI, les résultats analytiques obtenus sur une cinquantaine d'exemplaires, dans des conditions qui sont exactement les mêmes que celles indiquées lors de la construction des courbes de dosage du Chapitre II. On aura ainsi la possibilité de faire des comparaisons directes avec les valeurs fournies par les étalons, et cela, tout particulièrement pour les intensités absolues.

Nous aurons l'occasion, ici ou là, de signaler un certain nombre de résultats obtenus dans des conditions expérimentales quelque peu différentes que nous préciserons si nécessaire.

CHOIX DES EXEMPLAIRES ETUDIES. -

On a constitué deux groupes homogènes, d'importance comparable, avec des exemplaires sélectionnés de sorte que leurs titres moyens, préalablement déterminés par voie chimique sur une des moitiés,

soient aussi peu dispersés que possible à l'intérieur de chaque groupe.

Les titres du premier groupe restent proches de 48 % d'argent ($\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}} = - 0,27$), ceux du second groupe, proches de 73 %

($\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}} = + 0,20$).

C'est pour ces deux valeurs que nous étudierons l'ensemble des phénomènes touchant aux problèmes d'analyse, nous réservant de faire appel à des résultats acquis antérieurement pour généraliser certaines conclusions.

RESULTATS EXPERIMENTAUX. -

Sur le tableau XI, on a rassemblé, pour chaque exemplaire à côté du titre moyen donné par l'analyse chimique, la différence d'efficacité obtenue par étincelage de la surface, ainsi que le titre correspondant à cette différence d'efficacité, déterminé sur l'une des courbes de dosage des alliages figurant au chapitre II. Sont également consignées les densités optiques des raies du cuivre et de l'argent, mesurées dans les mêmes conditions que celles du chapitre II. Tous les résultats sont relatifs au seul couple de raies $\frac{Ag II 2756}{Cu II 2544}$ qui s'est révélé fournir les

résultats les plus cohérents. Nous discuterons plus loin des variations qui résultent de l'emploi de l'un quelconque des autres couples d'analyse précédemment étudiés.

Rappelons bien, pour terminer, que les conditions expérimentales sont exactement celles qui ont été utilisées pour l'étude des courbes de dosage (chapitre II).

TABLEAU XI

Titre moyen en poids de Ag	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$ (titre moyen)	Densité optique de la raie AgII 2756	Densité optique de la raie CuII 2544	Différence d'efficiences $\frac{AgII\ 2756}{CuII\ 2544}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$ (titre superficiel)	Titre superficiel en poids de Ag
9,5	- 1,210	0,55	1,35	- 0,74	- 0,750	23,2
16,0	- 0,950	0,78	1,39	- 0,55	- 0,420	38,7
21,8	- 0,850	0,30	0,92	- 0,63	- 0,580	30,8
21,8	- 0,850	0,69	1,41	- 0,67	- 0,630	28,5
30,4	- 0,590	0,98	1,28	- 0,26	- 0,020	61,8
37,0	- 0,460	1,23	1,26	- 0,02	+ 0,230	74,2
42,0	- 0,370	1,20	1,30	- 0,09	+ 0,140	70,1
43,4	- 0,345	0,94	1,32	- 0,35	- 0,155	54,2
44,3	- 0,329	0,73	1,12	- 0,39	- 0,210	50,6
46,2	- 0,296	1,04	1,20	- 0,15	+ 0,060	66,2
46,8	- 0,285	1,00	1,32	- 0,30	- 0,080	58,4
46,8	- 0,285	0,95	1,22	- 0,27	- 0,030	61,3

46,9	- 0,283	0,83	1,16	- 0,31	+ 0,140	70,1
47,0	- 0,282	1,12	1,04	+ 0,08	+ 0,355	79,3
47,0	- 0,282	0,92	1,30	- 0,36	- 0,160	53,4
47,4	- 0,275	0,93	1,12	- 0,18	+ 0,025	64,2
47,5	- 0,273	0,86	0,60	+ 0,25	+ 0,575	86,4
47,5	- 0,273	1,16	1,37	- 0,19	+ 0,010	63,5
47,6	- 0,271	1,16	1,35	- 0,17	+ 0,040	65,0
47,8	- 0,268	0,97	1,31	- 0,29	- 0,070	59,1
47,9	- 0,266	0,90	1,16	- 0,27	- 0,030	61,3
48,0	- 0,265	1,14	1,28	- 0,10	+ 0,120	69,1
48,1	- 0,262	1,01	1,10	- 0,09	+ 0,140	70,1
48,2	- 0,261	1,08	1,30	- 0,21	0	62,9
48,6	- 0,254	1,04	1,22	- 0,21	0	62,9
48,7	- 0,252	0,98	1,30	- 0,28	- 0,040	60,2
48,8	- 0,250	0,93	1,26	- 0,29	- 0,060	59,6

49,1	- 0,245	1,15	1,40	- 0,24	0	62,9
49,5	- 0,238	1,05	1,28	- 0,23	0	62,9
50,1	- 0,228	1,06	1,08	- 0,01	+ 0,240	74,7
58,1	- 0,087	1,18	1,14	+ 0,04	+ 0,300	77,2
65,2	+ 0,055	0,83	1,04	- 0,18	+ 0,025	64,2
68,7	+ 0,112	1,14	1,00	+ 0,14	+ 0,435	82,2
69,1	+ 0,119	1,06	0,86	+ 0,20	+ 0,510	84,6
70,0	+ 0,138	1,24	0,48	+ 0,75	+ 1,210	96,5
70,2	+ 0,142	1,10	0,67	+ 0,42	+ 0,790	91,2
70,8	+ 0,155	1,22	0,87	+ 0,30	+ 0,635	88,0
70,9	+ 0,157	1,10	0,63	+ 0,43	+ 0,800	91,5
70,9	+ 0,157	1,36	0,92	+ 0,36	+ 0,715	89,8
71,1	+ 0,161	1,28	0,78	+ 0,50	+ 0,890	92,9
71,7	+ 0,174	1,24	0,71	+ 0,47	+ 0,850	92,3
71,7	+ 0,174	1,06	0,87	+ 0,15	+ 0,445	82,5

72,5	+ 0,191	0,90	0,83	+ 0,06	+ 0,330	78,4
72,8	+ 0,198	1,14	0,74	+ 0,39	+ 0,750	90,5
72,9	+ 0,200	0,90	0,55	+ 0,34	+ 0,690	89,3
73,5	+ 0,213	1,20	0,68	+ 0,50	+ 0,890	92,9
73,7	+ 0,217	1,06	0,80	+ 0,25	+ 0,575	86,4
73,9	+ 0,222	1,24	0,48	+ 0,75	+ 1,210	96,5
74,3	+ 0,231	1,16	0,73	+ 0,41	+ 0,775	91,0
74,4	+ 0,233	1,07	0,45	+ 0,62	+ 1,050	95,0
74,6	+ 0,238	1,10	0,31	+ 0,79	+ 1,270	96,9
75,1	+ 0,249	1,24	0,52	+ 0,67	+ 1,120	95,7
75,6	+ 0,261	1,39	0,68	+ 0,63	+ 1,060	95,5
76,5	+ 0,283	1,18	0,73	+ 0,42	+ 0,790	91,2
77,2	+ 0,300	0,95	0,89	+ 0,06	+ 0,330	78,4

ETUDE DES INTENSITES. -

Un des caractères marquants des spectres pris à la surface des échantillons, réside dans leur intensité remarquablement élevée si on la compare à celle des alliages modernes. Toutefois, elle est voisine de celle obtenue avec les pastilles Ag-Cu ou Ag-Cu₂O. Pour matérialiser la comparaison précédente, on a reporté respectivement sur les figures 28 et 29, les densités optiques des raies du cuivre et de l'argent, en prenant pour abscisse le logarithme du rapport des nombres d'atomes d'argent et de cuivre, déterminé en surface. On y a également retracé les variations de la densité optique obtenue au chapitre II, pour les raies Cu II 2544 et Ag II 2756 avec les trois séries détalons, en prenant soin de décaler horizontalement la courbe correspondant aux pastilles Ag-Cu₂O de 0,302, de manière à ce qu'elle occupe la place requise par sa concentration réelle en cuivre.

Il est manifeste sur ces figures que l'émission, toujours un peu inférieure à celle des pastilles Ag-Cu₂O, est proche de celle des pastilles Ag-Cu. Il ne faut pas en déduire une indication touchant à la structure de la zone superficielle des alliages antiques, étant donné le caractère un peu arbitraire de telles comparaisons, ne serait-ce que par suite des différences importantes qui peuvent exister entre l'oxyde utilisé pour les pastilles et celui présent dans les alliages antiques.

Ce qui est beaucoup plus important à noter, c'est que l'émission, bien que diminuant très rapidement quand on se place à des niveaux de profondeur croissante sous la surface primitive, y garde fréquemment une valeur élevée dans une zone de quelques dixièmes de millimètre. Par ailleurs, on constate couramment, que l'intensité absolue des raies à l'intérieur des monnaies présente un minimum peu accusé, mais dont la répétition ne laisse pas de doute sur son existence, dans la région médiane du flan. Il est possible que tous ces phénomènes soient liés à la présence d'oxygène ayant diffusé le long des joints de grains, ainsi que nous l'avons déjà indiqué.

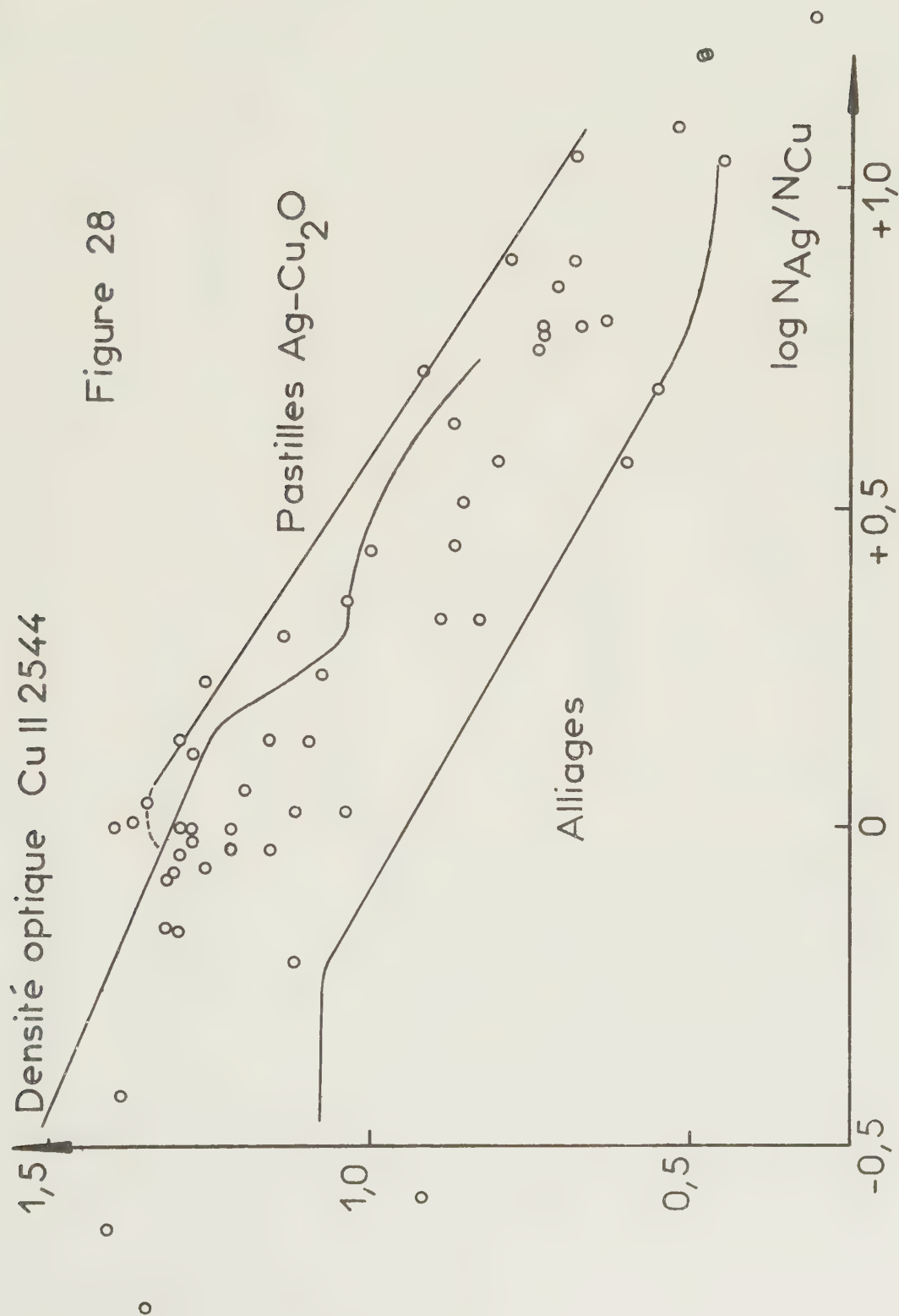
L'augmentation générale des intensités à la surface présente une importance considérable lorsqu'on opère par des méthodes semi-quantitatives. En particulier, beaucoup de raies faibles, raies d'impuretés notamment, apparaissent en surface, alors que dans les mêmes

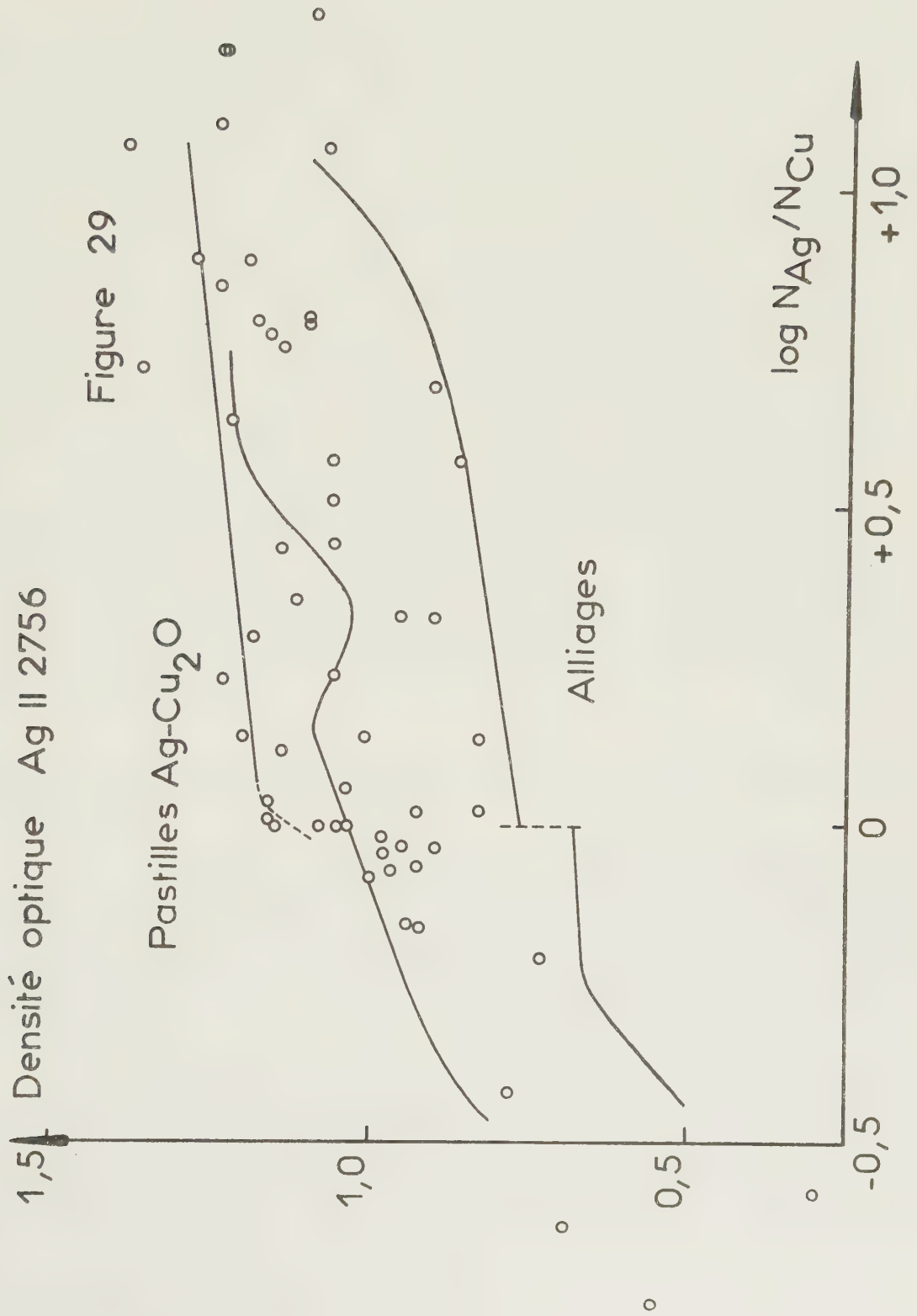
conditions d'excitation, elles sont invisibles en profondeur, malgré une concentration fréquemment plus élevée. Même lorsque l'analyse des constituants majeurs est effectuée après enlèvement local de la couche superficielle, il convient de se méfier des perturbations de l'intensité absolue, qui subsistent souvent dans une zone de quelques dixièmes de millimètre sous la surface, ainsi que nous venons de le signaler. On obtiendra un ordre de grandeur de l'erreur introduite ainsi, en se reportant aux courbes de dosage établies pour les pastilles et pour les alliages.

ENRICHISSEMENT SUPERFICIEL. -

A une seule exception près, qui peut tenir à une hétérogénéité marquée de l'échantillon (exemplaire à 65,2 % d'argent, tableau XI), tous les titres superficiels, déterminés sur la courbe de dosage Ag II 2756
Cu II 2544 relative aux alliages, sont plus élevés que les titres moyens déterminés par analyse chimique. C'est le phénomène d'enrichissement superficiel des alliages antiques, signalé depuis longtemps par différents auteurs. (3, 49, 51, 52).

Il est une question préalable qui doit être soigneusement précisée. On sait que les alliages monétaires actuels subissent, avant la frappe, une opération de blanchiment. Celle-ci consiste pour l'essentiel à dissoudre superficiellement le cuivre, en sorte que l'argent mis en relief par cette opération, recouvre, après la frappe, la quasi totalité de la surface. On obtient, dans ces conditions, un enrichissement superficiel très important. Par exemple, sur les monnaies au titre actuel de 835 % les raies du cuivre ont presque totalement disparu. Le phénomène se retrouve en fluorescence X et il est du même ordre pour toutes les monnaies modernes. La pratique du blanchiment des monnaies remonte, pour le moins, au Moyen Age, où elle se retrouve sous une forme comparable à celle de nos jours. Il est relativement facile de la mettre en évidence par examen métallographique lorsque les monnaies ne sont pas trop usées.





Pour les monnaies d'époque romaine, ou antérieure, qui constituent l'essentiel de notre matériel d'étude, on n'observe aucun des caractères qui permettraient de conclure à un blanchiment. On est donc en droit de considérer l'enrichissement superficiel des monnaies antiques comme dû essentiellement aux modifications subies par l'alliage au cours du temps. On peut supposer, à la suite de différents recoupements, que les monnaies antiques ont subi une opération primitive de blanchiment, effectuée après la frappe et qui n'est plus perceptible actuellement étant donné l'ampleur des phénomènes d'oxydation et de diffusion qui ont fini par recouvrir la monnaie d'une couche d'oxyde. Cela explique qu'on ne trouve pas de différence vis à vis de l'enrichissement superficiel entre les alliages monétaires antiques et les autres objets en argent de cette époque. Par contre, on peut signaler, que pour les monnaies du Moyen-Age, par exemple, les taux superficiels les plus bas que nous ayons mesurés, sont toujours très nettement supérieurs aux taux les plus bas des monnaies antiques de même composition, cette différence provenant de l'opération de blanchiment avant la frappe. C'est là un exemple qui nous permet de signaler un aspect sur lequel nous n'aurons pas l'occasion de revenir, mais qui est de la plus extrême importance pour l'analyse des alliages antiques : la liaison étroite entre les recherches qui touchent aux méthodes physiques d'analyse applicables à ces alliages et celles qui ont pour objet l'étude des techniques de l'Antiquité.

VARIATION DU TITRE SUPERFICIEL SUIVANT LE COUPLE DE RAIES D'ANALYSE. -

Nous disposons d'alliages de cuivre et d'argent qui n'ont été modifiés superficiellement que par les différentes actions produites au cours du temps, considérant que nous sommes en droit de négliger les quelques modifications mineures de la composition superficielle qui, éventuellement, auraient été produites intentionnellement en cours de fabrication.

L'état de surface des échantillons examinés, présente, d'un exemplaire à l'autre, d'importantes variations qui seront étudiées plus loin. Mais on peut se demander dès à présent, si les différents couples de raies d'analyse réagissent de la même manière à ces variations de l'état de surface. Pour répondre à cette question, nous avons mesuré

TABLEAU XII

Titre moyen en poids de Ag	Différence d'efficiences pour la surface					Titre superficiel en poids de Ag				
	AgI 3382 CuI 3247	AgII 2756 Cu II 2544	AgII 2660 CuII 2544	AgII 2535 CuII 2544	AgII 2462 CuII 2529	AgI 3382 Cu I 3247	AgII 2756 CuII2544	AgII 2660 CuII 2544	AgII 2535 Cu II 2544	AgII 2462 Cu II 2529
16,0	- 0,20	- 0,53	- 0,37	- 0,61	- 0,55	41,4	39,2	39,2	38,1	36,5
21,8	- 0,38	- 0,64	- 0,55	- 0,71	- 0,55	23,2	30,9	24,4	30,4	36,5
21,8	- 0,38	- 0,65	- 0,50	- 0,69	- 0,61	23,2	29,9	28,0	31,8	32,4
46,9	- 0	- 0,31	- 0,15	- 0,36	- 0,32	60,2	57,4	59,6	59,1	55,1
47,5	+ 0,40	+ 0,25	+ 0,41	+ 0,20	+ 0,08	90,1	88,8	85,2	88,7	84,9
47,6	+ 0,12	- 0,18	+ 0,04	- 0,21	- 0,21	71,5	64,5	67,6	66,1	64,0
70,2	+ 0,50	+ 0,40	+ 0,52	+ 0,35	+ 0,28	93,1	90,9	88,6	90,3	92,0
74,3	+ 0,47	+ 0,40	+ 0,51	+ 0,33	+ 0,28	92,1	90,9	88,3	89,9	92,0
74,4	+ 0,61	+ 0,60	+ 0,71	+ 0,53	+ 0,41	>95	94,6	92,9	94,0	94,9

systématiquement, sur un certain nombre de spectres d'échantillons différents, les titres superficiels déterminés à partir des 5 courbes d'analyse des alliages étudiés au chapitre II. Quelques uns de ces résultats, parmi les plus significatifs sont rassemblés sur le tableau XII.

On constate sur le tableau XII d'importantes variations du titre superficiel avec le couple de raies. On retrouve ici des résultats acquis antérieurement au cours de l'étude des alliages modernes. Ce sont les couples de raies dont la reproductibilité était la moins bonne pour les alliages modernes qui se révèlent les plus sensibles aux variations de l'état de surface :

$$\frac{\text{Ag I } 3382}{\text{Cu I } 3247}$$

$$\frac{\text{Ag II } 2660}{\text{Cu II } 2544}$$

$$\frac{\text{Ag II } 2426}{\text{Cu II } 2529}$$

Indiquons encore que d'après l'ensemble des résultats, les raies d'arc fournissent des titres plus élevés que les raies d'étincelle, exception faite pour les très bas taux d'argent.

Le titre superficiel ne représente donc jamais une grandeur susceptible d'être définie indépendamment des conditions d'analyse. C'est là un point important qu'il faut garder en mémoire et que nous retrouverons en fluorescence X.

DISPERSION DES TITRES SUPERFICIELS. -

Afin d'étudier la dispersion des titres superficiels selon les exemplaires, on a reporté sur la figure 30 les différences d'efficacité données au tableau XI et relatives au couple de raies $\frac{\text{Ag II } 2756}{\text{Cu II } 2544}$, couple parmi ceux qui nous ont fourni les résultats les moins dispersés. Pour chaque échantillon, on a mis les différences d'efficacité en ordonnées et en abscisses, les logarithmes des rapports $\frac{N_{\text{Ag}}}{N_{\text{Cu}}}$ correspondant aux titres moyens déterminés chimiquement. Sur le même graphique, on a placé la courbe d'étalonnage des alliages modernes de cuivre et d'argent pour le même couple de raies (courbe A). On constate que la dispersion verticale

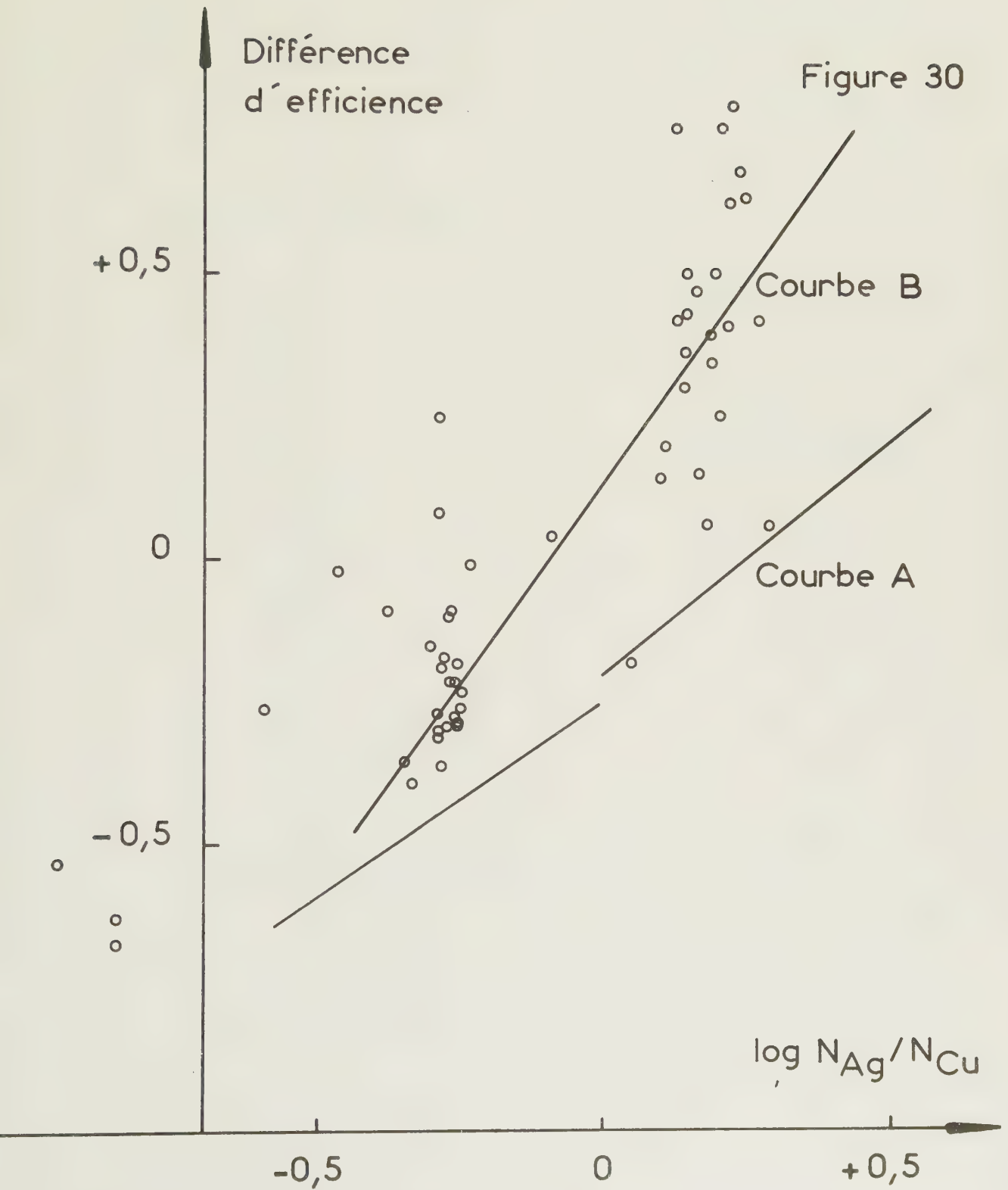
des points figuratifs est assez grande et n'est pas conforme à une répartition de Gauss.

On peut cependant tracer graphiquement une droite joignant les valeurs moyennes des différences d'efficiencé, pour des titres d'alliages allant de 40 à 80 % d'argent. Une telle droite, déterminée antérieurement avec d'autres séries d'alliages (37) est donnée figure 30, courbe B.

Il peut être intéressant d'étudier la dispersion verticale des différences d'efficiencé par rapport à la valeur moyenne : celle-ci doit se situer sur la courbe B. Comme chacune des deux séries d'échantillons est formée d'alliages de titres voisins, on peut considérer, avec une bonne approximation, que les écarts verticaux entre la courbe B et chacun des points représentatifs, sont les mêmes que ceux que l'on observerait si l'on pouvait disposer de deux séries d'alliages antiques ayant tous, exactement, la composition moyenne 48 et 73 % d'argent - Ont été éliminés, parce que trop éloignés des compositions moyennes précédentes, les 6 premiers exemplaires du tableau XI, ainsi que les 2 échantillons ayant 58,1 et 65,2 % d'argent. Le groupe des alliages dont le titre est le plus bas comporte ainsi 24 échantillons, celui à titre élevé en comporte 23.

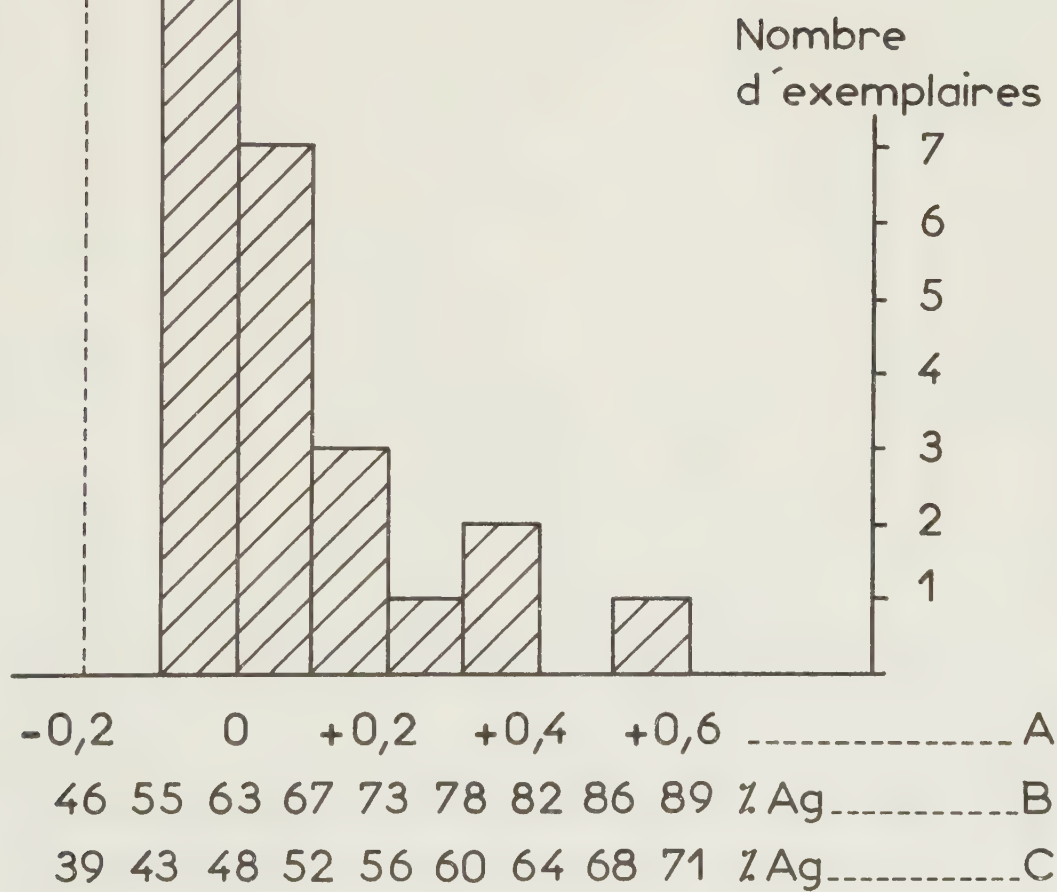
Sur les figures 31 et 32, on a tracé le diagramme de fréquence des écarts verticaux entre les différences d'efficiencé et la droite moyenne B. Le nombre porté en ordonnées représente le nombre d'exemplaires dont les points figuratifs ont des écarts compris dans des tranches successives de 0,1, comptées à partir de la valeur moyenne (courbe B).

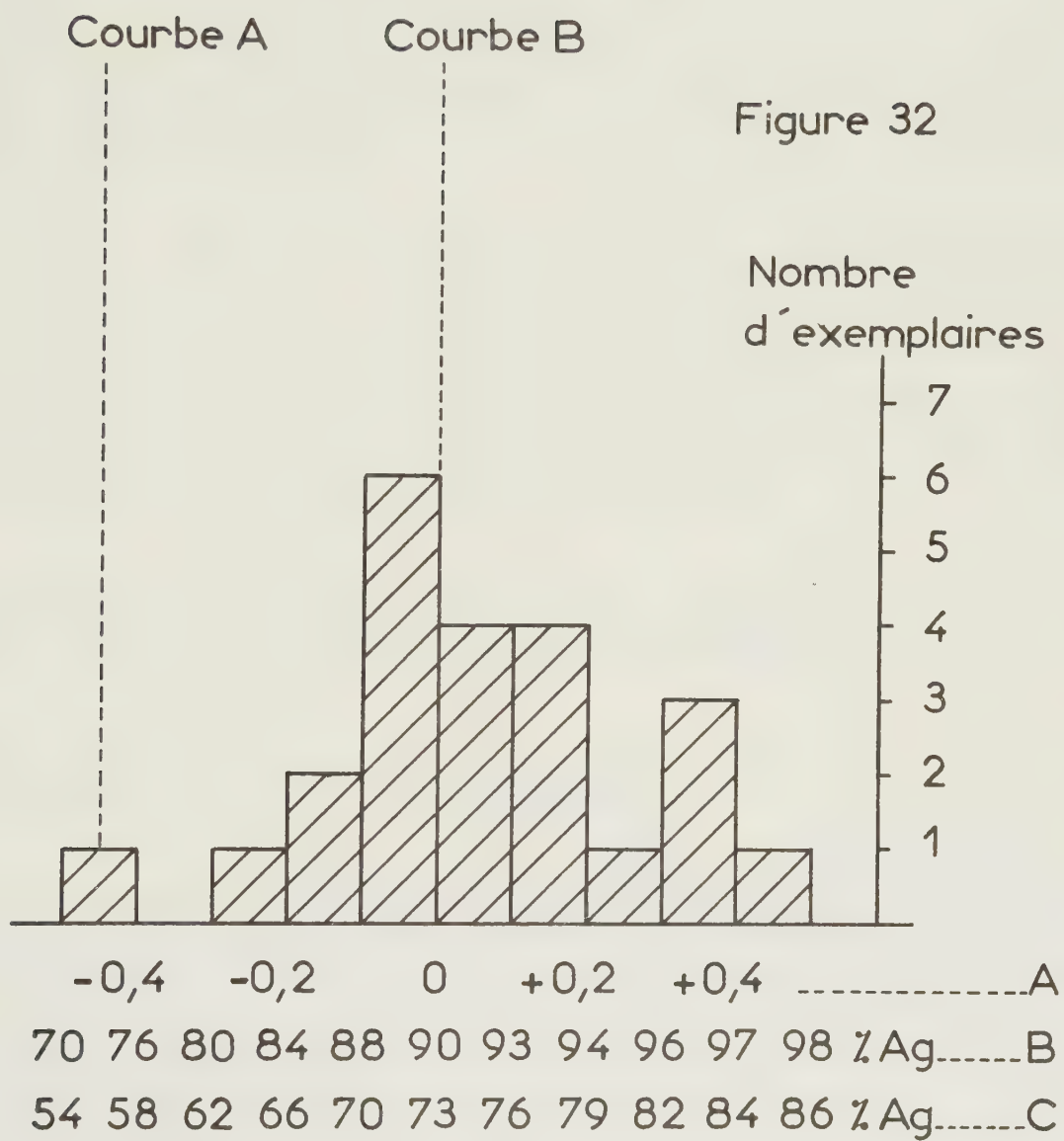
On notera la répartition plus étalée aux titres élevés, caractère qui se retrouve constamment malgré la diminution du domaine vertical où peuvent se produire les écarts lorsque le titre augmente. Il est donc manifeste sur cet exemple, que l'enrichissement superficiel n'est pas un phénomène purement aléatoire, mais qu'il existe une ou plusieurs causes responsables de la stabilisation des écarts, sur lesquelles nous reviendrons plus loin.



Courbe A Courbe B

Figure 31





ENRICHISSEMENT MOYEN. -

Si l'on veut déterminer la valeur de l'enrichissement moyen pour différents titres d'alliage, il faut disposer de suffisamment d'exemplaires, pour pouvoir retracer, à différentes concentrations, les diagrammes de dispersion du type donné figures 31 et 32. C'est ainsi qu'a été tracée la courbe D portée sur le graphique 30. Si cette courbe peut être assimilée à une droite pour des taux compris entre 40 et 80 %, il semble qu'au delà de ce dernier titre, elle s'infléchisse rapidement en tendant vers l'horizontale.

Vers les titres inférieurs à 40 %, la courbe moyenne tendrait à devenir parallèle à la courbe de dosage établie avec les alliages modernes (courbe A). Ces points demanderaient d'ailleurs à être précisés, mais il faut bien remarquer que vers les deux extrémités de la courbe, les problèmes deviennent nettement différents. Il ne s'agit plus à proprement parler de l'analyse de constituants majeurs, et l'on commence, dans ces domaines, à rencontrer les problèmes que nous retrouverons à propos du dosage des constituants mineurs.

Les courbes de variation du titre superficiel moyen entre 40 et 80 % en fonction du titre de l'alliage, sont représentées figure 36 en même temps que celles obtenues par fluorescence X, et nous serons amenés à les comparer par la suite.

POSSIBILITE DE DOSAGE EN SURFACE. -

Sur les figures 31 et 32, nous avons ajouté au-dessous des limites des écarts (ligne A) qui déterminent les tranches successives, le titre superficiel qui correspond à chacune de ces limites (ligne B). Si l'étalement de ces valeurs permet de douter qu'il soit possible d'utiliser les variations du titre superficiel en fonction du titre de l'alliage pour déterminer ce dernier, il ne faut pas oublier cependant qu'au moment de l'analyse, le problème se pose quelque peu différemment. En effet, c'est à présent la courbe B des valeurs moyennes du titre superficiel, que l'on utilisera, et celle-ci possède dans le domaine où elle est utilisable - entre 40 et 80 % - une pente très forte voisine de 1,36 avec nos

conditions d'analyse. On peut d'ailleurs, pour se rendre compte des erreurs dues à la dispersion verticale des différences d'efficience, calculer le titre que l'on obtiendrait en utilisant la courbe B pour chacun des écarts délimitant les tranches successives (figures 31 et 32, ligne C). On voit ainsi, que pour les alliages à plus bas titre, on aurait obtenu sur les 24 échantillons étudiés dont on a supposé pour titre réel 48 % d'argent, 17 valeurs comprises entre 43 et 52 % et 20 entre 43 et 56 %. Si l'on tient compte encore du fait que les exemplaires qui présentent les plus gros écarts peuvent généralement être éliminés à la suite d'une étude attentive permettant de reconnaître un état de corrosion anormal, on peut considérer que l'analyse spectrographique permet, dans ce domaine de concentration, d'obtenir des indications significatives sur le taux de l'alliage, pourvu que l'on opère statistiquement et que l'on se refuse à interpréter toute analyse isolée. (50).

Pour le groupe d'échantillons à titre élevé, on constate que la dispersion des analyses faites à partir de la courbe moyenne B, est un peu supérieure à celle des bas titres : 14 exemplaires seulement sur 23 fourniraient des titres compris entre 70 et 79 % d'argent. Cette dispersion un peu plus grande vers les titres élevés est une observation générale.

CAUSES DE L'ENRICHISSEMENT SUPERFICIEL. -

Les résultats des analyses effectuées en surface montrent bien qu'il existe une relation entre les titres superficiels et profonds, au moins dans le domaine de concentration qui va de 40 à 80 % d'argent. Parmi les causes multiples de l'enrichissement en surface, on doit s'attacher en premier lieu, à celles qui, comme l'oxydation du cuivre, peuvent **conduire** à une telle relation. Si les essais rappelés au chapitre II sur l'émission des pastilles Ag-Cu₂O nous ont permis de voir quelle était la nature des problèmes qui pouvaient se poser, ils ne correspondent pas nécessairement, du point de vue quantitatif, avec une exactitude parfaite, à ce qui se passe réellement à la surface des alliages antiques. Pour tenter d'obtenir des renseignements quantitatifs plus précis sur l'émission de la zone oxydée présente à la surface des alliages antiques, nous avons procédé à des analyses de couches épaisses d'oxydation, de manière à comparer l'émission de ces couches à celle de l'alliage non oxydé. L'une

des difficultés fut de trouver des couches d'oxydation d'alliages antiques suffisamment épaisses pour y tailler une surface plane, et suffisamment compactes. Il est fréquent que beaucoup de ces couches d'oxydation soient plus ou moins poreuses, ce qui fausse totalement les mesures. De fait, celles-ci sont extrêmement dispersées, mais il semble qu'on puisse considérer cependant les valeurs minimales de l'écart entre les différences d'efficiences de la partie non oxydée et de la couche étudiée comme assez représentatives de l'émission de l'oxyde de cuivre formé à la surface des alliages antiques. Quelques uns de ces résultats sont groupés sur le tableau XIII. Ils ont été obtenus avec le premier spectrographe dont les caractéristiques ont été données au chapitre I (même circuit d'étincelle).

TABLEAU XIII

Echantillons (33)		Nombre de Spectres	Valeur moyenne de la différence d'efficiences	Ecart par rapport à la différence d'efficiences de l'alliage non oxydé
1	Surface	3	+ 0,11	+ 0,66
	Couche oxydée (très poreuse)	3	- 0,06	+ 0,49
	Alliage non oxydé (45 % de Ag)	3	- 0,55	
2	Surface (avec importante précipitation de Ag)	4	+ 0,45	+ 0,90
	Couche oxydée (compacte)	3	- 0,25	+ 0,20
	Alliage non oxydé (49 % de Ag)	6	- 0,45	
3	Surface (sans précipitation de Ag)	6	- 0,21	+ 0,28
	Première couche oxydée (légèrement poreuse)	3	- 0,13	+ 0,36
	Seconde couche oxydée (compacte)	2	- 0,25	+ 0,24
	Alliage non oxydé (48 % Ag)	3	- 0,49	

Sur ce tableau se trouvent également les différences d'efficacité relatives à la surface de la couche oxydée. On y observe qu'en certains cas, la différence d'efficacité est voisine de celle obtenue à l'intérieur de la couche d'oxydation, alors qu'en d'autres, elle apparaît beaucoup plus élevée.

Il semble qu'aux bas titres l'enrichissement supplémentaire qui s'ajoute à celui dû à l'oxyde de cuivre provienne surtout de la porosité prise par la zone oxydée.

Si l'on considère que dans l'hypothèse où l'enrichissement ne serait dû qu'à la présence de l'oxyde Cu_2O la courbe des valeurs moyennes des différences d'efficacité obtenues à la surface des alliages (courbe B de la figure 30) devrait être sensiblement parallèle à la courbe de dosage des alliages modernes (courbe A), il est manifeste qu'interviennent, aux titres élevés, d'autres facteurs que l'oxydation. Aux bas titres, par contre, la position de la courbe B s'accorde de manière satisfaisante avec les valeurs minimales des écarts des différences d'efficacité du tableau XIII.

Il existe donc, aux titres élevés, des causes supplémentaires d'enrichissement autres que la présence de l'oxyde de cuivre, qui interviennent dans la valeur moyenne de la différence d'efficacité mesurée en surface. Cette multiplicité de causes est, sans nul doute, à l'origine de la dispersion plus élevée qui s'observe lorsque le pourcentage d'argent augmente. Parmi ces causes, on peut citer, d'une part la modification de structure de l'alliage au fur et à mesure que le titre s'élève et d'autre part, la précipitation anormale de l'argent au voisinage de la surface, probablement par diffusion. L'importance de cette dernière croît avec le titre d'argent. On notera que ces deux causes sont l'une et l'autre fonctions du taux d'argent, ce qui peut expliquer à la fois la pente de la courbe B et le fait qu'il soit encore possible de définir, au moins jusqu'aux environs de 80 % d'argent, une valeur moyenne de la différence d'efficacité.

La modification de la structure de l'alliage agit sur son enrichissement de deux façons. Il y a d'une part augmentation du cuivre en solution dans la phase riche en argent, fraction qui disparaît superficiellement au cours du réarrangement structural de cette zone, ainsi que

nous l'avons signalé au chapitre précédent, d'autre part, les cristaux de cuivre engagés dans l'eutectique paraissent être moins facilement atteints par l'étincelle que les grains de première cristallisation. C'est sans doute là une conséquence de la corrosion superficielle, et nous retrouverons ces mêmes phénomènes, encore plus marqués, en fluorescence X.



CHAPITRE V

DOSAGE DES CONSTITUANTS MAJEURS D'ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT, EN FLUORESCENCE X.

Les études en Fluorescence X rapportées dans ce chapitre ont été entreprises initialement, afin de recouper les résultats des analyses effectuées en Spectrographie d'étincelle. Nous verrons que du point de vue purement analytique, la Fluorescence X fournit des indications souvent moins satisfaisantes que la Spectrographie, les causes de perturbation qui interviennent dans cette dernière technique jouant un rôle plus important encore en Fluorescence X. Celle-ci présente cependant, pour l'étude des alliages antiques, un certain nombre de caractères particulièrement séduisants. Outre le mécanisme totalement non destructif des analyses, la possibilité d'en faire varier la profondeur constitue un avantage indiscutable. Il faut cependant remarquer que la plupart des appareils commerciaux sont assez mal adaptés pour des recherches sur les alliages antiques. Leur défaut principal réside dans la limitation très stricte de la taille et de la forme des échantillons : l'absence de cette limitation explique la faveur dont continue de jouir la Spectrographie d'étincelle. Par ailleurs, nous montrerons que le facteur qu'on a le plus d'intérêt à faire varier est l'angle α que fait avec la surface de l'échantillon, la direction dans laquelle on mesure le rayonnement de fluorescence. Or cette grandeur est rigoureusement fixe pour chaque type d'appareil : on est donc obligé d'en changer toutes les fois.

APPAREILLAGE ET METHODES. -

Afin de pouvoir apprécier l'influence des facteurs que nous venons de signaler, nous avons été amenés à utiliser trois types d'appareils commerciaux dont nous ne rappellerons que les caractéristiques

essentiellles, indispensables pour notre étude. On peut d'ailleurs noter que les détails de l'excitation et de l'appareillage ont moins d'importance qu'en Spectrographie d'étincelle.

Les appareils utilisés sont les suivants :

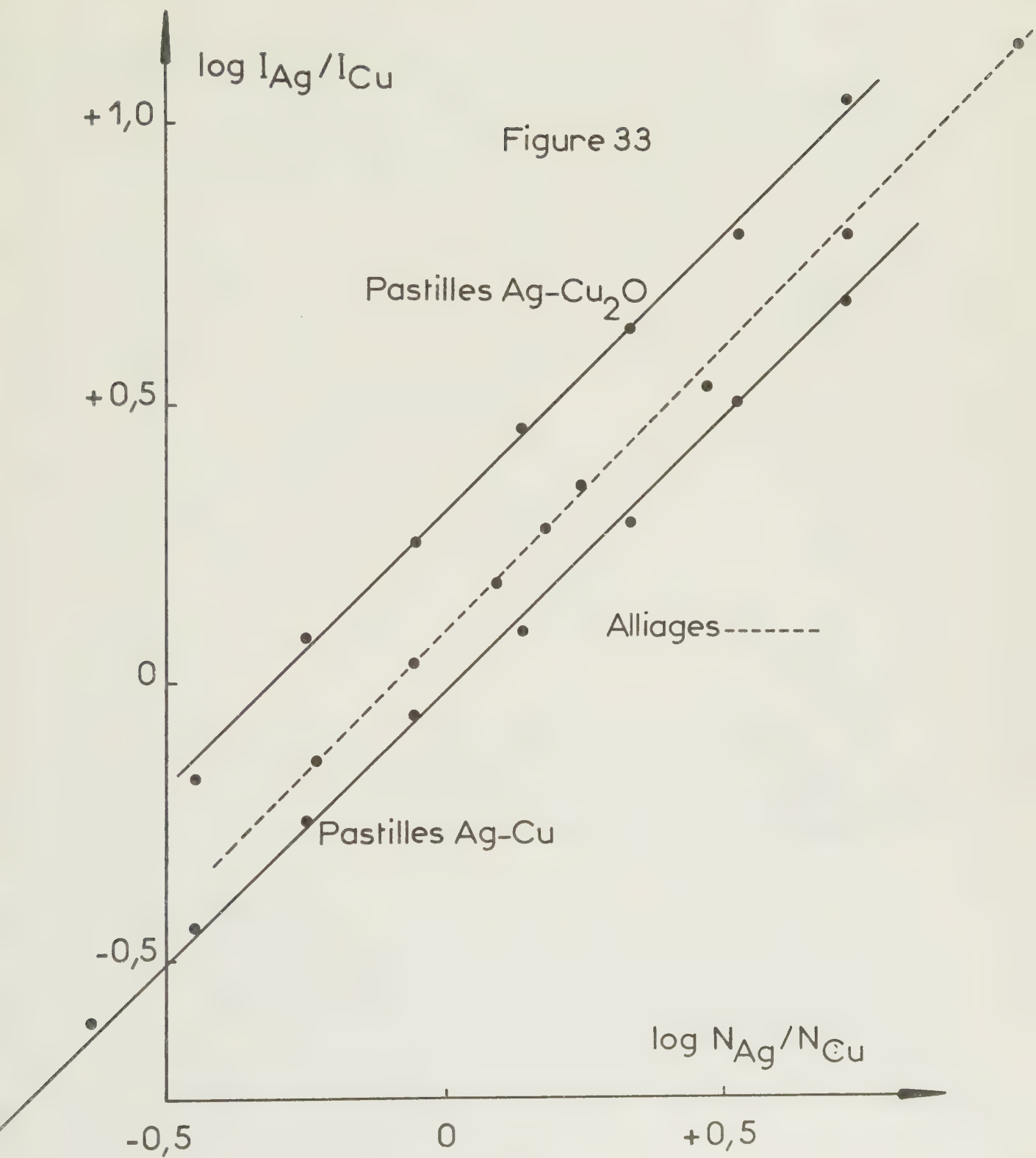
- 1) Cristallobloc 31, C.G.R.,
- 2) Théta 60, C.G.R.,
- 3) PW 1220, Philips.

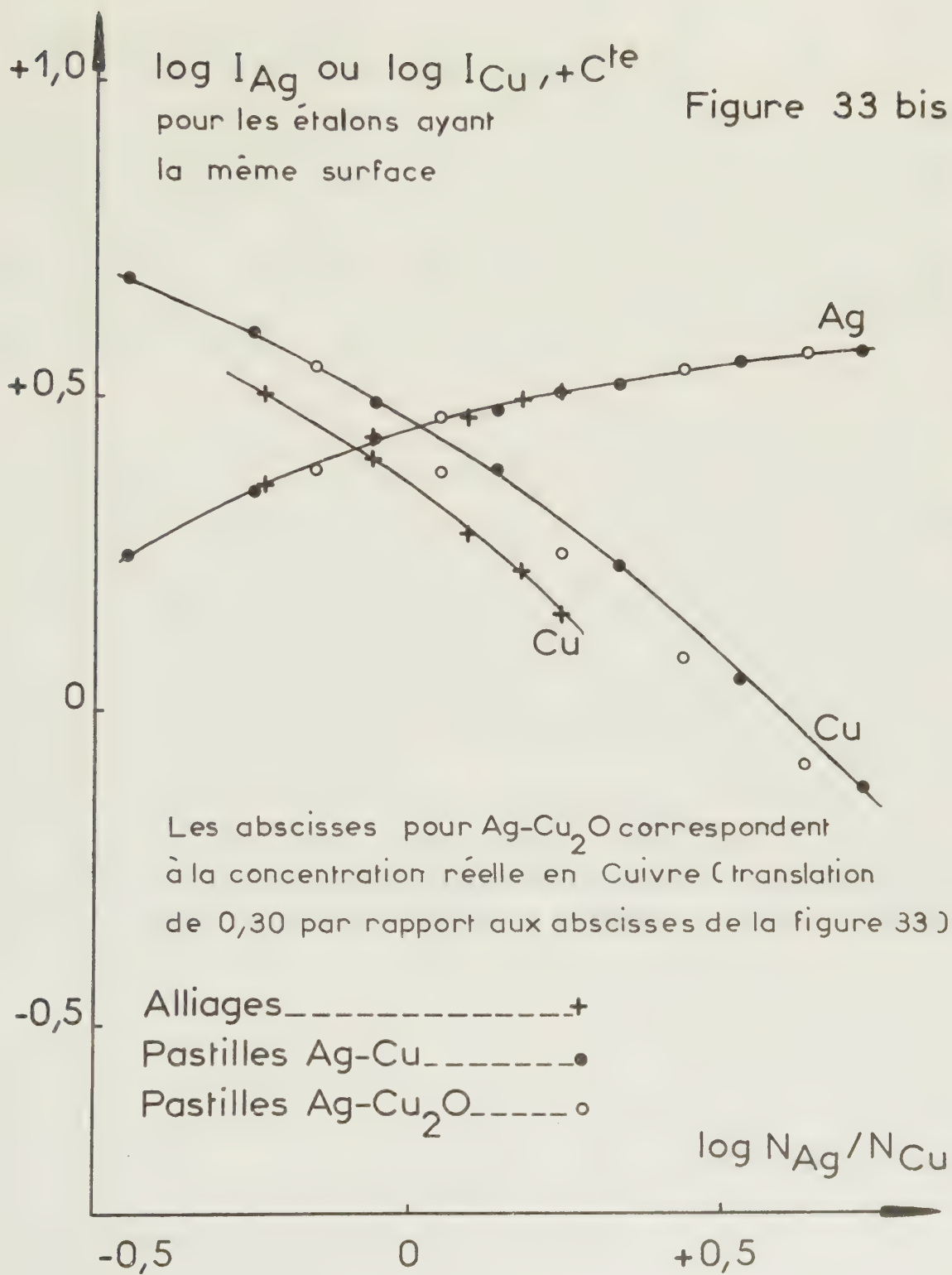
Angles α d'incidence et d'émergence du faisceau X par rapport au plan de l'échantillon :

Cristallobloc 31	:	$\alpha = 10^\circ$
Théta 60	:	$\alpha = 60^\circ$
PW 1220	:	$\alpha = 45^\circ$

Cristal de Li F, anticathode de Tungstène, tension 45 kV, sauf indications contraires.

L'étude en Fluorescence X, des alliages anciens, impose l'utilisation de certaines méthodes, peu usuelles dans ce type d'analyses. Tout d'abord, on ne peut envisager de faire autre chose que des mesures d'intensités relatives étant donné la forme et la taille quelconques des échantillons. On procédera donc, chaque fois que possible, à la mesure de l'intensité du rayonnement de fluorescence des différents constituants, sans toucher à l'échantillon. Cette pratique conduit à utiliser comme facteur analytique le rapport de ces intensités, que l'on étudiera en fonction du rapport des nombres d'atomes des deux constituants. On peut montrer que, théoriquement, dans ces conditions, la courbe de dosage est sensiblement linéaire, ce que nous vérifierons dans nos résultats (95). On a cependant intérêt, pour éviter des graphiques trop encombrants, à faire figurer le logarithme des deux grandeurs précédentes, ce qui facilitera, par ailleurs, la comparaison avec les résultats obtenus en Spectrographie d'étincelle.





COURBES DE DOSAGE. -

Toutes les études faites en Fluorescence X, l'ont été avec les raies $K \alpha$ de l'argent et du cuivre. Ces deux raies sont d'un emploi très facile pour les mesures courantes, puisqu'il n'y a pas de problème d'absorption dans l'air. Nous avons cependant essayé d'utiliser les raies L de l'argent afin d'inverser les coefficients d'absorption relatifs aux raies des deux constituants, mais nous nous sommes heurtés à des difficultés d'ordre matériel qui ne nous ont pas permis d'effectuer les mesures en temps voulu. Sauf indication contraire, le rayonnement incident est celui de l'anticathode de Tungstène, sous 45 kV.

Les courbes de dosage ont été refaites sur chacun des trois appareils cités. Elles ne présentent pas de particularités notables, aussi ne donnerons-nous que celles obtenues avec les trois séries d'étalons déjà utilisés en Spectrographie. Ces mesures ont été faites sur l'appareil Philips, elles sont rassemblées, pour chacune des séries, respectivement sur les tableaux XIV, XV et XVI. On n'a fait figurer que les rapports des intensités, étant donné que certains étalons étaient de tailles différentes. Les courbes de dosages correspondantes sont reproduites sur la figure 33. L'écart entre la courbe relative aux alliages et celle des pastilles Ag-Cu provient uniquement de l'augmentation de l'émission du cuivre lorsqu'on passe des alliages aux pastilles, l'émission de l'argent restant pratiquement constante. (Figure 33 bis). On peut, sans le moindre doute, attribuer au cuivre eutectique ou en solution dans l'argent, cet écart dû à l'absorption intense de ce dernier élément. Quant au décalage de la courbe obtenue avec les pastilles Ag-Cu₂O, par rapport à la courbe des pastilles Ag-Cu, il est de 0,33, valeur très proche de la valeur théorique 0,302. Nous utiliserons ces résultats au cours de la discussion des facteurs d'enrichissement en Fluorescence X.

TABLEAU XIV

ALLIAGES Ag - Cu

=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$
95,0	11,191	+ 1,409	14,092	+ 1,149
90,0	5,301	+ 0,724	6,445	+ 0,809
83,5	2,981	+ 0,474	3,445	+ 0,537
75,0	1,767	+ 0,247	2,288	+ 0,359
72,0	1,515	+ 0,180	1,906	+ 0,280
68,0	1,252	+ 0,097	1,519	+ 0,181
60,0	0,883	- 0,053	1,080	+ 0,034
50,0	0,589	- 0,230	0,726	- 0,139

TABLEAU XV

PASTILLES Ag-Cu

=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$
90,0	5,301	+ 0,724	4,909	+ 0,691
85,2	3,390	+ 0,530	3,224	+ 0,508
78,6	2,162	+ 0,335	1,954	+ 0,291
70,1	1,381	+ 0,140	1,244	+ 0,095
60,0	0,883	- 0,053	0,865	- 0,063
48,9	0,564	- 0,249	0,561	- 0,251
37,7	0,356	- 0,448	0,360	- 0,443
28,1	0,230	- 0,637	0,247	- 0,607
20,0	0,147	- 0,831	0,143	- 0,844

TABLEAU XVI

PASTILLES Ag- Cu₂O
=====

Titre en poids de Ag	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$
94,5	10,059	+ 1,003	11,172	+ 1,048
91,6	6,427	+ 0,808	6,465	+ 0,810
87,5	4,115	+ 0,614	4,403	+ 0,644
81,7	2,633	+ 0,420	2,901	+ 0,462
74,1	1,689	+ 0,225	1,809	+ 0,257
64,6	1,075	+ 0,031	1,217	+ 0,085
53,5	0,678	- 0,169	0,678	- 0,169

Nota : le titre en Argent (première colonne du tableau XVI) est calculé sans tenir compte de l'oxygène du Cu₂O. (supposé stoechiométrique)

EPAISSEUR DE LA COUCHE ANALYSEE. -

La possibilité de faire varier l'épaisseur de la couche analysée, et cela de différentes façons, constitue donc un des avantages majeurs de la Fluorescence X. L'idéal serait d'arriver à ce que la couche analysée soit suffisamment épaisse pour que la pellicule superficielle dont la composition diffère de celle du reste de l'échantillon soit négligeable au sein de la fraction analysée. Pour la plupart des échantillons étudiés, le volume de la pellicule superficielle de composition différente est effectivement négligeable vis à vis de l'ensemble, à condition d'exclure la zone proche de la tranche d'où l'intérêt des tentatives visant à augmenter le volume étudié. Le calcul de la profondeur d'analyse peut être fait à partir d'hypothèses diverses (86, 96). Etant donné que les micro-reliefs jouent incontestablement un rôle important dans nos alliages, et que par ailleurs, le caractère biphasé de ces derniers ne permet pas un calcul précis de l'effet de matrice, nous nous placerons dans l'hypothèse d'un alliage homogène, ce qui nous permettra d'obtenir des indications qualitatives suffisantes sur l'épaisseur de la zone analysée.

Désignons par I_1 l'intensité du faisceau incident de rayons X dont nous négligerons l'absorption à l'intérieur de l'échantillon. Il n'en découlera pas d'erreur notable, étant donné la longueur d'onde relativement faible (0,27 Å pour 45 kV) qui limite le fond continu, vis à vis de celle des deux radiations étudiées (Ag $K\alpha$ 0,56 Å, Cu $K\alpha$ 1,54 Å).

Une couche d'épaisseur dx , située à la distance x de la surface, produit un rayonnement de fluorescence dont l'intensité est de la forme $k I_1 dx$. Le milieu est supposé homogène ; son coefficient d'absorption linéaire, pour la longueur d'onde de fluorescence, est μ . On désignera par α l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction selon laquelle on mesure le rayonnement de fluorescence. A la sortie de l'échantillon, l'intensité $k I_1 dx$ sera devenue

$$k I_1 dx e^{-\frac{\mu x}{\sin \alpha}}.$$

Si l'on désigne par I_0^x l'intensité mesurée à la sortie de l'échantillon, et provenant de toute la couche d'épaisseur x , on aura

$$I_o^x = \int_0^x k I_1 e^{-\frac{\mu x}{\sin \alpha}}$$

$$I_o^x = \frac{k I_1 e^{-\frac{\mu x}{\sin \alpha}}}{-\mu/\sin \alpha} - \frac{k I_1}{-\mu/\sin \alpha} = \frac{k I_1}{\mu/\sin \alpha} (1 - e^{-\frac{\mu x}{\sin \alpha}})$$

Si l'on désigne par I_o^∞ l'intensité totale mesurée à la sortie de l'échantillon, on aura :

$$I_o^\infty = \frac{k I_1}{\mu/\sin \alpha} \text{ d'où } I_o^x = I_o^\infty (1 - e^{-\frac{\mu x}{\sin \alpha}})$$

On définira alors la profondeur atteinte par l'analyse comme étant la valeur qu'il faut donner à x pour que l'émission I_o^x représente une fraction donnée de l'émission totale. Ici, nous utiliserons la profondeur d'analyse relative aux 9/10 èmes de l'émission totale, étant donné que les approximations faites, dont la principale tient à la structure biphasée de l'alliage, permettent de considérer les fluctuations de 1/10ème de la valeur totale comme difficilement interprétables. Les profondeurs d'analyse ont été calculées pour les deux raies $Ag K_\alpha$ et $Cu K_\alpha$ et pour les cas extrêmes de matrices de cuivre ou d'argent (60, 88, 56) : dans ces cas, il est évident que $\frac{x}{\sin \alpha}$ représente l'épaisseur pour laquelle un faisceau d'intensité I_o de la radiation de fluorescence est ramené, par simple absorption à $\frac{I_o}{10}$. Sont données ci-après, les valeurs de la profondeur d'analyse relative aux 9/10ème de l'émission totale pour les trois angles α : 10° , 45° , et 60° , qui sont ceux des trois appareils utilisés.

Nature de Matrice	Profondeur d'analyse relative aux 9/10e de l'émission totale (en microns)					
	Rayonnement de Fluorescence Cu K α			Rayonnement de Fluorescence Ag K α		
	$\alpha = 10^\circ$	$\alpha = 45^\circ$	$\alpha = 60^\circ$	$\alpha = 10^\circ$	$\alpha = 45^\circ$	$\alpha = 60^\circ$
Cu	8,5	34,5	42,3	17,0	69,2	84,8
Ag	1,7	7,1	8,7	29,0	117,8	144,3

La profondeur relative à la moitié de l'émission totale s'obtiendrait en multipliant les résultats précédents par 0,3. Pour Cu_2O , la profondeur d'analyse pour la raie Cu K α est 1,6 fois plus grande que pour Cu. Si l'on se rappelle que le coefficient d'expansion de l'oxyde cuivreux est 1,69, l'émission du cuivre et celle de l'oxyde doivent être voisines dans l'hypothèse d'un milieu homogène de profondeur infinie (vis à vis de l'analyse).

Le fait important est l'absorption considérable de l'argent pour le rayonnement du cuivre. On voit sur le tableau précédent que le cuivre a, vis-à-vis du rayonnement de l'argent, une action en moyenne dix fois plus faible que celle de l'argent vis-à-vis du rayonnement du cuivre. On comprend, dans ces conditions, le décalage des courbes de dosage, observé entre les pastilles Ag-Cu et les alliages dans lesquels l'émission du cuivre eutectique ou en solution dans l'argent est considérablement diminuée, alors que celle de l'argent est peu sensible à la proportion d'eutectique. On voit déjà l'importance de la structure discontinue de l'alliage : les grains de cuivre situés à la surface même doivent contribuer à la presque totalité de l'émission du cuivre.

VARIATIONS DU TITRE SUPERFICIEL AVEC LA TENSION. -

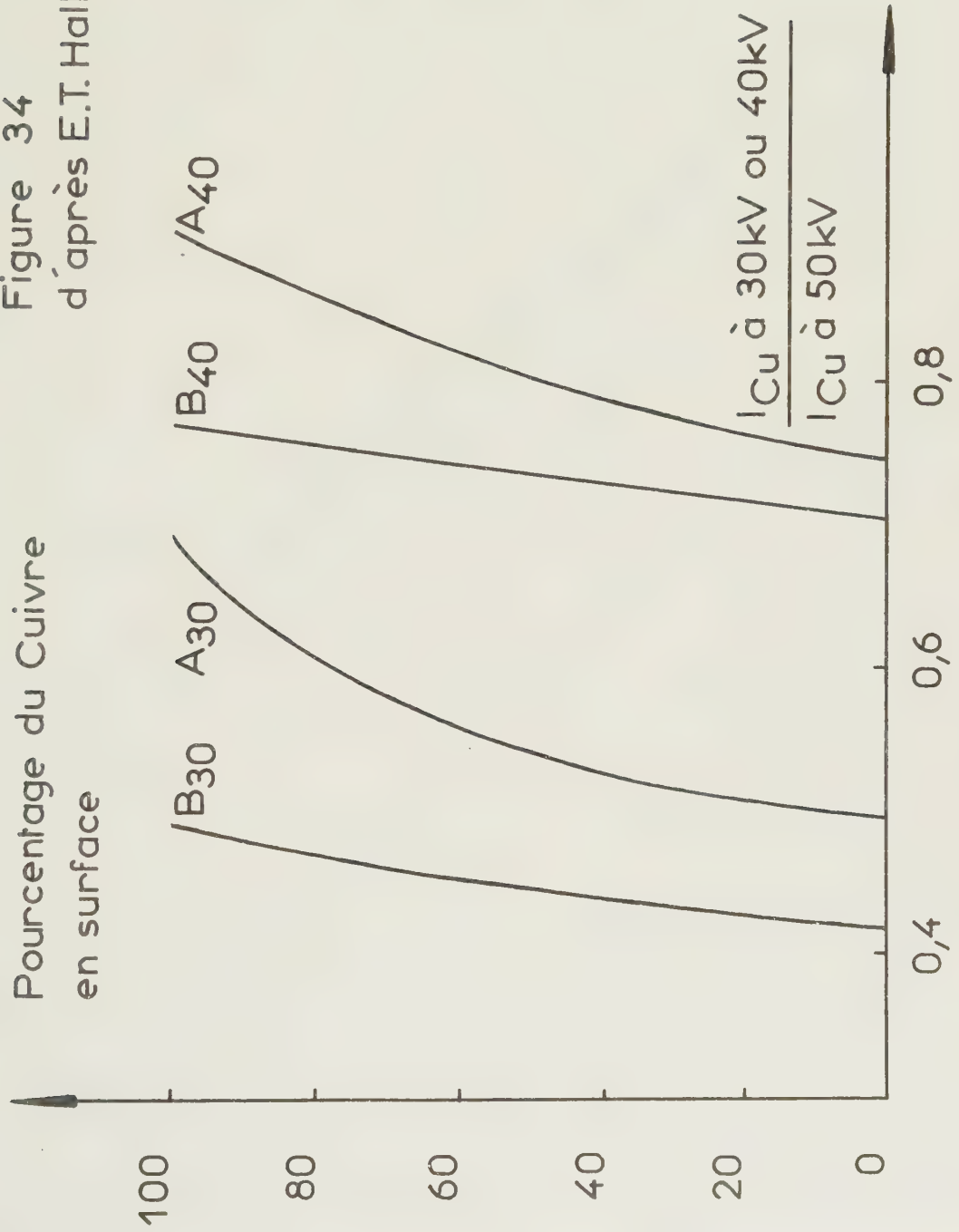
Les conditions analytiques requises pour les dosages courants d'alliages de cuivre et d'argent avec les raies K_{α} de ces éléments, font que la longueur d'onde limite du rayonnement continu excitateur est toujours très éloignée de celle de la raie du cuivre, par suite de la nécessité d'obtenir une émission suffisante des raies K_{α} de l'argent. On utilise généralement une tension d'au moins 40 kV, alors que le potentiel d'excitation du cuivre n'est que de 9 kV. Vis-à-vis de la raie du cuivre, on se trouve donc toujours dans la position qui correspond aux hypothèses faites au début du calcul précédent, c'est-à-dire à "profondeur d'excitation infinie". Dans ces conditions, il n'y a aucune chance pour que le rapport $\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$ évolue d'une manière nettement différente lorsqu'on augmente la tension, qu'il s'agisse d'alliages modernes ou antiques.

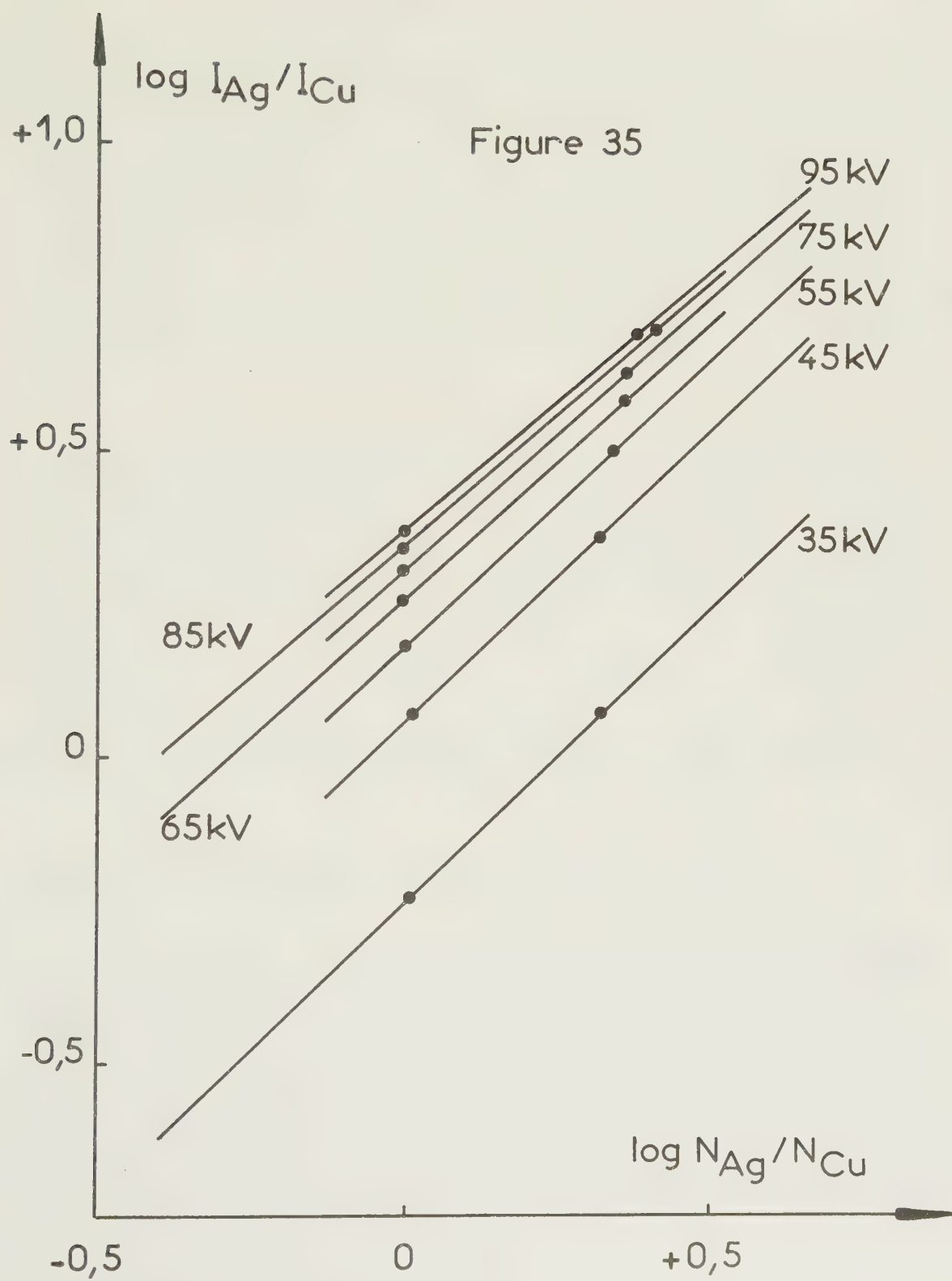
On peut, en se reportant aux données du paragraphes précédent, constater que la profondeur relative aux 9/10ème de l'émission totale est de l'ordre de grandeur de la dimension des grains de cuivre dans l'alliage. Pratiquement, cela signifie que c'est la matrice d'argent qui limite effectivement la profondeur d'analyse relative au cuivre.

Pour l'argent au contraire, la profondeur calculée vaut plus de trois fois celle du cuivre et peut évoluer quelque peu avec la tension excitatrice, jusqu'à ce qu'on parvienne à une "profondeur d'excitation infinie". Mais elle n'évoluera guère différemment, qu'il s'agisse d'alliages modernes ou antiques, la quantité d'argent excitée restant sensiblement la même dans les deux cas, à titres moyens égaux.

On comprend alors que si l'on étudie uniquement l'émission du cuivre, on peut, en diminuant la tension, se trouver assez rapidement dans un domaine où l'émission du cuivre elle même, ne se fera plus à "profondeur d'excitation infinie". Dans un tel domaine, l'émission de l'argent ne sera, en principe, plus possible (potentiel de Ag K_{α} : 25,6kV). Tant que l'on opérera avec une tension inférieure à celle qui correspond à une "profondeur d'excitation infinie", on pourra, sans difficulté, mettre en évidence, en faisant varier la tension, une évolution différente de l'émission du cuivre lorsqu'il s'agit de la surface des alliages antiques ou d'alliages modernes. C'est là, nous semble-t-il, l'explication qui doit

Figure 34
d'après E.T. Hall,(53).





être donnée au test d'enrichissement superficiel, mis au point par Hall (53), à l'Université d'Oxford, et dont le principe est illustré par la figure 34, inspirée de cet auteur. L'enrichissement se traduit par un déplacement d'abscisse de A vers B du rapport des intensités du cuivre à 50 kV et à une tension inférieure (généralement 30 kV). La position de chaque échantillon, en ordonnée, est déterminée par le résultat de l'analyse superficielle sous 50 kV. Il semble qu'on aurait quelque avantage à reprendre l'étude de cette méthode dans l'optique que nous avons proposée, car sous sa forme actuelle, elle présente peu d'intérêt alors qu'il paraîtrait séduisant de la transformer en une méthode permettant de détecter les cas d'enrichissement aberrants.

Pour illustrer le peu d'influence de la variation de tension sur la mesure de l'enrichissement superficiel, influence réduite due à une profondeur d'analyse du cuivre qui peut être considérée comme infinie avec les tensions nécessaires à l'excitation de l'argent, ainsi que nous l'avons déjà dit, on a rassemblé sur le tableau XVII l'évolution des grandeurs analytiques relatives à deux alliages modernes et à deux alliages antiques, de 35 à 95 kV. En reportant les valeurs du logarithme du rapport $\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$ sur les courbes de dosages relatives aux différentes tensions (figure 35), on constate qu'en dehors de quelques fluctuations dues en grande partie au mouvement du porte-échantillon utilisé (Philips), on ne voit pas d'évolution marquée du titre superficiel.

VARIATION DU TITRE SUPERFICIEL AVEC L'ANGLE α . -

Ce que nous avons dit précédemment concernant la profondeur d'excitation qui peut être considérée comme infinie, est valable aussi bien pour $\alpha = 10^\circ$ que pour $\alpha = 60^\circ$. Il est évident par contre, que pour le faisceau de fluorescence, la profondeur réelle de l'analyse varie comme le sinus de l'angle α , le trajet à l'intérieur de l'échantillon restant sensiblement équivalent dans tous les cas. On doit donc s'attendre cette fois-ci à des variations importantes du titre superficiel, consécutives à la mise en relief de l'argent par corrosion. C'est en effet ce dernier facteur qui est le plus sensible à la variation de l'angle α ,

TABEAU XVII

Tension en kV	35 kV	45 kV	55 kV	65 kV	75 kV	85 kV	95 kV
I_{Ag}	25942	72415	122500	171128	215818	258147	295965
I_{Cu}	73226	105065	130581	148698	169840	179575	194908
$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	0,354	0,689	0,938	1,151	1,270	1,437	1,518
$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	-0,450	- 0,161	- 0,028	+0,061	+0,104	+0,157	+0,181
Alliage moderne 50,0% Ag							
I_{Ag}	44802	126426	210083	285951	351016	407602	451830
I_{Cu}	27174	38577	48915	57485	64729	70776	76052
$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	1,648	3,277	4,295	4,974	5,423	5,759	5,941
$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	+0,217	+0,515	+0,633	+0,696	+0,734	+0,760	+0,780
Alliage moderne 83,5% Ag							

TABEAU XVII (suite)

Alliage ancien 47 % Ag	I_{Ag}	30560	84013	140466	195738	244554	289895	330466
	I_{Cu}	51610	71520	92221	107973	121520	130491	139827
	$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	0,592	1,174	1,523	1,813	2,012	2,221	2,363
	$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	-0,227	+0,070	+0,183	+0,258	+0,304	+0,346	+0,373
Alliage ancien 65,2 % Ag	I_{Ag}	22147	62561	106838	149820	186023	225393	261456
	I_{Cu}	16668	26949	33577	38728	43413	44732	52848
	$\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	1,186	2,321	3,182	3,868	4,285	5,038	4,947
	$\log \frac{I_{Ag}}{I_{Cu}}$	+0,074	+0,365	+0,502	+0,587	+0,632	+0,702	+0,694

la transformation du cuivre en oxyde, n'intervenant au cours de cette variation, que dans la mesure où l'on parviendrait à exciter le cuivre non oxydé situé sous la couche superficielle. On a rassemblé, sur le tableau XVIII, quelques uns des résultats obtenus avec les mêmes échantillons en Fluorescence X sous $\alpha = 10^\circ$ et $\alpha = 60^\circ$. Lorsque ces échantillons ont pu être analysés en Spectrographie d'étincelle, on a rajouté les titres correspondant à cette dernière méthode. Lorsque deux valeurs sont données pour un même titre moyen, celles-ci se rapportent aux deux faces de l'échantillon. On notera que ces deux faces fournissent fréquemment des résultats très différents dus, sans doute, aux conditions d'enfouissement.

TABLEAU XVIII

Titres moyens en Argent	Titres superficiels		
	Spectrographie	Fluorescence $\alpha = 10^\circ$	Fluorescence $\alpha = 60^\circ$
75,6	95,5	89,3	-
74,3	91,0	91,2	82,6
"	-	93,6	87,1
71,1	92,9	83,2	-
69,1	84,6	85,5	75,6
"	-	76,4	75,6
68,7	82,2	88,2	-
65,2	64,2	83,0	69,6

TABLEAU XVIII (suite)

65,2	-	90,7	78,4
58,1	77,2	78,8	72,2
"	-	83,4	75,3
56,2	-	92,6	83,0
"	-	88,7	79,0
54,6	84,7	94,3	74,5
"	81,5	87,9	72,3
48,0	69,1	79,0	75,8
"	-	85,2	76,2
47,0	53,4	59,1	54,6
"	-	71,3	64,8
44,3	50,6	58,8	59,9
"	-	69,1	63,2
43,4	54,2	59,9	64,5
"	-	69,9	65,8

Si l'on compare les résultats obtenus par Fluorescence sous 10° à ceux de la Fluorescence sous $\alpha = 60^\circ$, on constate d'une manière très générale les points suivants :

1°) Aux bas titres (entre 40 et 50 % d'argent) l'enrichissement superficiel mesuré est pratiquement identique avec les deux méthodes ; cet enrichissement est supérieur à celui qui résulterait du simple remplacement des grains de cuivre par l'oxyde.

2°) Lorsque le pourcentage d'argent de l'alliage augmente, l'écart entre les titres superficiels obtenus selon les deux méthodes devient plus grand. L'enrichissement mesuré en Fluorescence X sous $\alpha = 60^\circ$ devient, aux titres élevés (au delà de 75 % d'argent), presque identique à celui qui serait uniquement dû à la présence d'oxyde Cu_2O . L'enrichissement correspondant à $\alpha = 10^\circ$ lui est supérieur dans le même domaine de titres.

Ces différences trouvent une explication dans une cause supplémentaire d'enrichissement qui n'intervenait en Spectrographie d'étincelle que pour les titres élevés. Il s'agit de la mise en relief de l'argent par suite de la corrosion du cuivre ou plutôt de son oxyde, due en grande partie au traitement des pièces après leur découverte - la cause principale de l'enrichissement superficiel restant toujours, ici comme en Spectrographie d'étincelle, le remplacement du cuivre par son oxyde. Il faut prendre garde au fait que la mise en relief de l'argent n'intervient, en Spectrographie d'étincelle, que dans la mesure où les régions situées en profondeur sont plus difficilement atteintes par l'étincelle, phénomène qui ne paraît vraiment marqué que pour les grains de cuivre eutectique, ainsi que nous l'avons montré.

En Fluorescence X au contraire, bien qu'il puisse y avoir un effet d'ombre sensible sous incidence rasante, la corrosion du cuivre intervient surtout comme facteur d'enrichissement par suite du fait que l'on établit une comparaison entre la composition moyenne des couches superficielles des alliages modernes et celles des alliages antiques, couches dont l'épaisseur n'est plus négligeable comme en Spectrographie : une corrosion de la partie superficielle des grains d'oxyde se traduira donc par un enrichissement supplémentaire visible à tous les taux, alors

que cet enrichissement supplémentaire n'apparaissait en Spectrographie qu'aux titres élevés.

Il reste à montrer les raisons pour lesquelles cet enrichissement supplémentaire dû à la corrosion des grains d'oxyde, est sensiblement équivalent, aux bas titres, pour les deux types de Fluorescence, alors qu'il devient négligeable, aux titres élevés, pour la Fluorescence X sous $\alpha = 60^\circ$.

1°) - aux bas titres -

On peut calculer, dans l'hypothèse où les grains de cuivre occuperaient au voisinage de la surface des positions quelconques, que les grains situés à la surface même représenteraient en Fluorescence, avec $\alpha = 10^\circ$, environ 90 % du total de ceux contribuant à l'émission du cuivre, pour une taille moyenne des grains de 20 microns. Avec $\alpha = 60^\circ$, ce pourcentage serait de 70. La taille choisie de 20 μ pour les grains de cuivre correspond à la moyenne de celles que nous avons mesurées pour le cuivre non eutectique des alliages, entre 40 et 50 % d'argent. On peut, à ces titres, ne pas tenir compte de l'émission du cuivre eutectique, considérablement plus faible que celle du cuivre non eutectique (cf. courbes de la figure 33).

Etant donné que les grains de cuivre situés à la surface même - (les plus touchés par la corrosion) - représentent dans l'émission totale un pourcentage du même ordre, avec les deux types de fluorescence (70 et 90%), on comprend que l'enrichissement supplémentaire qui résulte de cette corrosion ait une importance comparable. Il est en outre certain que la différence existant aux titres inférieurs entre les deux types de Fluorescence est moindre, en réalité, que celle apparaissant dans la proportion des grains de surface, par suite de l'amointrissement considérable de l'émission des grains sous-jacents. (absorption de Cu $K\alpha$, diminution du rendement de Fluorescence).

2°) - aux titres élevés -

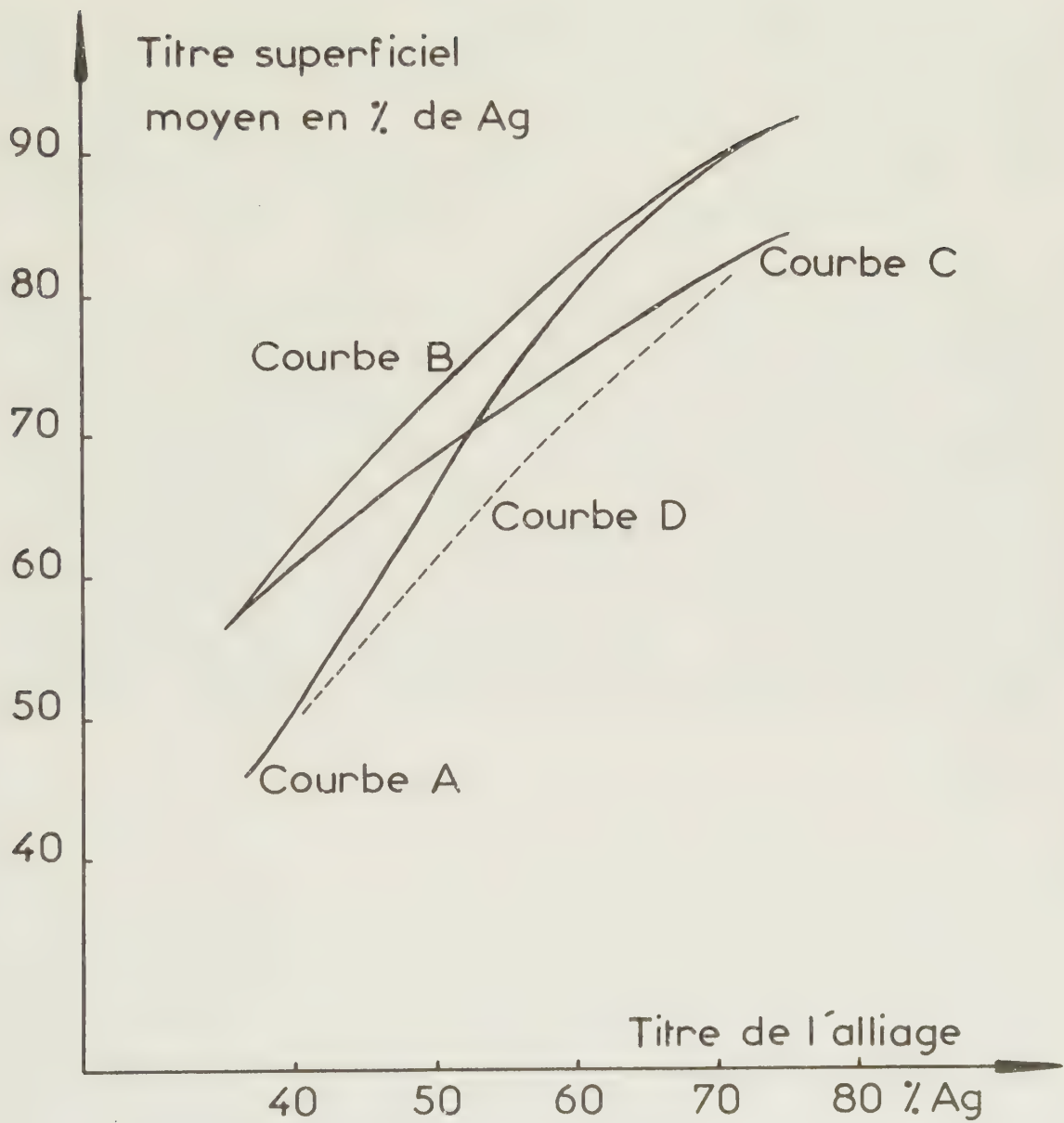
En procédant comme pour les alliages de titres inférieurs, on peut montrer que les grains situés à la surface même représenteraient en Fluorescence, avec $\alpha = 10^\circ$, environ 60 % du total de ceux contribuant à l'émission du cuivre pour une taille moyenne des grains égale à 2 microns. Avec $\alpha = 60^\circ$, ce pourcentage serait de 20 seulement. Comme l'enrichissement supplémentaire dû à la mise en relief de l'argent par corrosion, concerne essentiellement les grains situés à la surface même, on comprend qu'il soit presque négligeable avec $\alpha = 60^\circ$, alors qu'il conserve une importance certaine avec $\alpha = 10^\circ$.

APPLICATION A L'ANALYSE. -

Il convient ici d'insister à nouveau sur le fait que toutes les méthodes d'analyses superficielles ne fournissent de résultats corrects que statistiquement, leur dispersion propre restant trop importante pour des analyses isolées. Cela suffit à expliquer beaucoup de mécomptes rencontrés dans leur application aux alliages antiques, les autres provenant généralement de l'utilisation d'étalons modernes sans correction (7, 54, 55).

On peut, en procédant comme nous l'avons fait pour la Spectrographie d'étincelle, définir une courbe de l'enrichissement moyen qui puisse être utilisée comme courbe de dosage pour les analyses effectuées en surface (cf. Chapitre IV). Nous avons représenté sur la figure 36, en fonction du titre de l'alliage déterminé chimiquement, les titres superficiels moyens pour la Spectrographie d'étincelle, courbe A et pour les deux cas extrêmes de Fluorescence X : $\alpha = 10^\circ$, courbe B et $\alpha = 60^\circ$, courbe C. L'enrichissement qui serait dû seulement à l'oxydation est figuré par la courbe D. Les écarts entre ces diverses courbes sont ceux dont nous venons de donner l'explication générale : enrichissement supplémentaire dû à la corrosion superficielle de l'oxyde de cuivre pour les deux types de Fluorescence X aux bas titres, pour la Spectrographie et la Fluorescence sous 10° aux titres élevés.

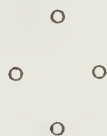
Figure 36



Du point de vue analytique, il nous faut donner, pour chacune des courbes précédentes, des indications générales touchant à la dispersion des mesures.

Au bas titres, la dispersion en Fluorescence sous 10° ou 60° est tout à fait comparable à celle que nous avons précisée pour la Spectrographie d'étincelle, bien que dans le premier cas, existe une cause supplémentaire de fluctuations : l'importance de la mise en relief de l'argent par corrosion, plus grande qu'en Spectrographie. On a par contre, en Fluorescence, l'avantage d'analyser une plus grande surface, ce qui compense la cause supplémentaire de fluctuation qui précède.

Aux titres élevés, nous avons déjà signalé l'augmentation de la dispersion des titres superficiels. Il semble qu'à ces titres, la Fluorescence X sous 10° , fournirait des résultats plus groupés qu'en Spectrographie, bien que restant plus dispersés qu'aux bas titres, la différence entre ces deux méthodes pouvant être due alors à l'effet de moyenne de la Fluorescence X. Quant à la Fluorescence sous 60° , elle donne des résultats encore plus dispersés aux titres élevés, étant sans doute déjà sensible aux variations d'épaisseur de la couche oxydée. Elle ne parvient pas, cependant, à faire jouer un rôle suffisant aux régions internes non oxydées, pour qu'on puisse se rapprocher d'une manière intéressante de la composition moyenne de l'alliage (28, 29). Elle constitue, en ce sens, un état intermédiaire entre l'analyse de surface sans procédés destructifs et l'analyse profonde, ce dernier rôle étant dévolu aux méthodes d'activation.



CHAPITRE VI

DOSAGE DES CONSTITUANTS MAJEURS D'ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ARGENT PAR ACTIVATION

Les méthodes physiques d'analyse que nous venons d'étudier Spectrographie et Fluorescence X, sont des méthodes superficielles qui nécessitent pour atteindre la composition de l'alliage, des corrections destinées à tenir compte de l'évolution moyenne subie par la surface des échantillons, en même temps que des réactions de la méthode d'analyse à l'état de surface moyen. Nous avons montré qu'il est pratiquement impossible, en agissant sur les paramètres qui déterminent les conditions d'analyse, de parvenir à s'affranchir même partiellement des conséquences de cette évolution des alliages antiques. C'est sur ce point que les méthodes d'activation présentent un avantage incomparable, car elles permettent d'atteindre les régions internes des échantillons.

TRAVAUX ANTERIEURS. -

L'application des méthodes d'analyse par activation, aux alliages antiques remonte à moins de dix ans (42). Plusieurs études ont paru depuis, qui concernent toutes l'analyse par neutrons thermiques (2, 16, 41, 85).

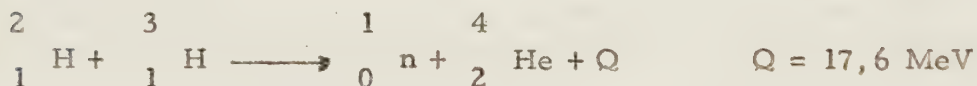
La principale difficulté que présente l'emploi des neutrons thermiques tient au fait que le flux diminue rapidement de la surface vers l'intérieur de l'échantillon à doser. Les deux constituants majeurs, cuivre et argent surtout, présentent en effet une grande section efficace de capture pour les neutrons thermiques : on a un effet de "self écran" important. Il en résulte des difficultés considérables pour l'étalonnage, au point qu'en bien des cas, il a fallu réaliser des étalons ayant une forme très voisine de celle des échantillons à analyser. Pourtant, la précision

reste médiocre par suite du fait que l'analyse suppose une irradiation identique, difficile à obtenir dans la pratique, entre l'étalon et l'échantillon à analyser.

EMPLOI DES NEUTRONS RAPIDES. -

L'utilisation des neutrons rapides doit permettre de s'affranchir des difficultés inhérentes à l'absorption des neutrons thermiques. Les sections efficaces de réaction sont plus faibles qu'avec les neutrons thermiques, elles rendent l'effet du self écran négligeable, et permettent ainsi l'activation des atomes pris dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

Les essais ont été effectués avec l'accélérateur SAME5 de 150 keV de l'Institut de Physique Nucléaire de LYON. Des deutons venant frapper une cible tritiée, les neutrons rapides de 14 MeV sont alors produits suivant la réaction :



L'irradiation de l'argent ayant permis la mise en évidence d'une longue période de 8,3 jours non répertoriée qui correspondrait à un état isomère de l'argent 106, on a pu l'utiliser pour le dosage avec celle de 12,8 h du cuivre 64. On mesure les γ d'annihilation de 510 keV des électrons positifs produits par ces deux radioisotopes.

L'étude de la décroissance du pic de 510 keV permet de déterminer avec précision le rapport $\frac{A_g}{A_{Cu}}$ et ceci, quelle que soit la variation du flux pendant l'irradiation. Le comptage est effectué en coïncidence ce qui réduit le mouvement propre de l'ensemble de détection pour la région du spectre γ où se font les mesures.

PRINCIPE DE LA METHODE DE DOSAGE EMPLOYEE. -

Soit N_B le nombre d'atomes du radioisotope B provenant de l'élément irradié A, présents dans l'échantillon au bout d'un temps t après la fin de l'irradiation de durée t_{ir} . On a :

$$N_{tB} = \frac{n_A \cdot \sigma_{AB} \cdot \phi}{\lambda_B} (1 - e^{-\lambda_B \cdot t_{ir}}) g e^{-\lambda_B t}$$

avec

σ_{AB} section efficace de capture pour la réaction considérée, en cm^2 ,

ϕ flux de particules / cm^2 / s .

λ_B constante radioactive du radioisotope produit :

$$\lambda_B = \frac{0,693}{T_B}$$

avec T_B période du radioisotope en secondes.

$$n_A = \frac{A_o m_A f}{M_A} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} A_o, \text{ nombre d'Avogadro,} \\ m_A, \text{ masse de A irradiée,} \\ M_A, \text{ masse atomique de A,} \\ f, \text{ facteur d'abondance de l'isotope intéressé,} \\ g, \text{ facteur de géométrie et d'efficacité de la sonde détectrice.} \end{array}$$

La méthode de dosage consiste à déterminer à partir de la courbe de décroissance du pic de 510 keV, les ordonnées à l'origine des droites qui correspondent à la variation de la radioactivité de l'argent 106 : $T = 8,3 \text{ j}$ et du cuivre 64 : $T = 12,8 \text{ h}$.

Ces ordonnées à l'origine ($t=0$), auront pour expression :

$$N_{oAg} = \frac{n_{Ag} \sigma_{Ag} \phi}{\lambda_{Ag}} (1 - e^{-\lambda_{Ag} t_{ir}}) \cdot \varepsilon$$

$$N_{oCu} = \frac{n_{Cu} \sigma_{Cu} \phi}{\lambda_{Cu}} (1 - e^{-\lambda_{Cu} t_{ir}}) \cdot g$$

d'où l'on tire en développant l'expression de n_{Ag} et n_{Cu}

$$\frac{N_{oAg}}{N_{oCu}} = \frac{m_{Ag}}{m_{Cu}} \cdot \frac{M_{Cu}}{M_{Ag}} \cdot \frac{\sigma_{Ag}}{\sigma_{Cu}} \cdot \frac{f_{106}}{f_{64}} \cdot \frac{\lambda_{Cu}}{\lambda_{Ag}} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{Ag} t_{ir}})}{(1 - e^{-\lambda_{Cu} t_{ir}})}$$

soit :
$$\frac{N_{oAg}}{N_{oCu}} = K \frac{m_{Ag}}{m_{Cu}} .$$

Pour que le dosage soit possible il faut irradier, avec l'échantillon à analyser, un étalon de composition connue. Il n'est absolument pas nécessaire que l'étalon reçoive le même flux de neutrons, pourvu que le temps d'irradiation t_{ir} soit le même. S'il en est ainsi le coefficient K sera le même dans les deux cas, et l'on aura pour l'étalon :

$$\frac{N'_{oAg}}{N'_{oCu}} = K \frac{m'_{Ag}}{m'_{Cu}}$$

m'_{Ag} et m'_{Cu} étant connus, on en déduira K et donc $\frac{m_{Ag}}{m_{Cu}}$

PRECISION DE L'ANALYSE. -

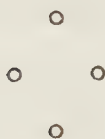
Les premiers essais montrent que l'on parvient, par dépouillement mécanographique des résultats, à obtenir des limites d'erreur inférieures déjà à 2 % en valeur relative. Il semble donc que dans son principe, le dosage des constituants majeurs d'alliages de cuivre et d'argent ne présente plus guère de difficultés. Bien qu'il soit encore possible d'améliorer la précision des mesures, il faut signaler que, d'ores et déjà, celle-ci est supérieure à l'incertitude qui existe sur la définition même des titres en argent des alliages étudiés. Il ne faut pas oublier en effet que le titre global actuel des échantillons s'écarte notablement du titre à l'origine par suite des phénomènes d'oxydation et de corrosion.

ENRICHISSEMENT GLOBAL EN ARGENT. -

Nous avons étudié sur près d'une centaine d'exemplaires, les écarts possibles entre le titre global actuel déterminé chimiquement sur une moitié du flan et le titre à l'origine. Des variations considérables peuvent résulter de l'élimination d'une fraction du cuivre de l'alliage. Elles sont d'autant plus importantes que les régions les plus touchées par ces phénomènes sont celles situées vers la tranche qui représentent une notable partie du volume total, comme nous l'avons déjà signalé au chapitre III.

Les résultats de ces investigations, publiées par ailleurs (33), montrent que près de 15 % des monnaies ont perdu plus du cinquième du cuivre présent à l'origine. Dans les cas où l'enrichissement global est très important, il est heureusement souvent possible de le mettre en évidence par des études effectuées en surface : détermination d'un taux d'enrichissement superficiel aberrant, mesures de densités, observations en diffraction X. Ces réserves faites, qui d'ailleurs, ne tiennent pas à la méthode d'analyse, mais à la nature même des alliages, il est certain que l'Activation constituera un des outils les mieux adaptés à la détermination précise des concentrations globales actuelles des alliages antiques. Cette méthode requiert cependant un temps assez long pour chaque analyse par suite de la longue période utilisée pour le comptage de l'argent. Quant aux autres méthodes, elles restent les auxiliaires irremplaçables de toutes

recherches sur l'évolution physico-chimique des alliages au cours du temps, ainsi que sur celles des techniques de l'Antiquité. De plus, leur facilité de mise en œuvre les destine aux études statistiques préliminaires qui sont généralement suffisantes pour acquérir une vue d'ensemble des problèmes posés et sont presque toujours indispensables pour déterminer les points où des analyses plus précises seraient particulièrement souhaitables.



CHAPITRE VII

ETUDE DES IMPURETES METALLIQUES DANS LES ALLIAGES ANTIQUES DE CUIVRE ET D'ARGENT

Le dosage des impuretés métalliques dans les alliages anciens est un problème qui se pose beaucoup plus souvent que celui de l'analyse des constituants majeurs. Dans la plupart des cas, on se contente de mesures comparatives au sein d'un groupe d'échantillons principalement dans le but d'y effectuer un premier classement d'après les origines (4, 24, 38, 101). Il existe à côté des problèmes précédents, de nombreuses questions où les impuretés présentes en surface, peuvent renseigner sur l'état originel d'un objet (argenture, étamage, type de dorure, etc., etc.) ou sur l'emploi auquel il était destiné (67, 87, 90, 98).

Enfin on a suggéré que l'étude de la diffusion des impuretés pourrait être utilisée à des fins de datation (59).

Malgré l'intérêt évident de parvenir à une approximation satisfaisante de la concentration des diverses impuretés à partir de mesures effectuées en surface, aucune étude n'a été entreprise sur la signification de telles mesures. Cela explique qu'on ait obtenu certains résultats intéressants par des méthodes purement comparatives, alors que partout ailleurs les résultats affichent une discordance totale.

Les dosages d'impuretés à la surface des alliages antiques sont incomparablement plus délicats encore que ceux des constituants majeurs. Outre la difficulté intrinsèque des dosages de traces dans les alliages modernes, il s'y ajoute, dans le cas des alliages antiques, les mêmes phénomènes d'oxydation et de diffusion déjà rencontrés au cours de l'étude des constituants majeurs, mais qui prennent ici une beaucoup plus grande ampleur.

CHOIX DE LA METHODE SPECTROGRAPHIQUE. -

Le choix de la méthode spectrographique nous a été partiellement imposé par la nature des recherches entreprises initialement. Désirant obtenir quelques indications sur la diffusion dans les alliages antiques, nous avons été amenés à limiter l'analyse en des régions où la surface plane de l'échantillon permettait une définition géométrique précise des niveaux successifs analysés à l'intérieur de l'alliage. Cette opération présentait de bien moindres difficultés en Spectrographie qu'en Fluorescence X.

Un certain nombre d'essais entrepris en Fluorescence X sur le dosage des impuretés se révélèrent quelque peu décevants. Les deux principaux écueils qui nous arrêtaient furent, d'une part, l'impossibilité de monter la tension à une valeur suffisante pour l'excitation des raies K des éléments lourds, plomb et or en particulier, d'autre part, l'insuffisance de stabilisation rendant les mesures incertaines. On doit noter cependant qu'il est probable qu'on parvienne, avec les appareils actuels, à obtenir des résultats satisfaisants dans ces domaines, mais on se heurtera toujours, quelle que soit la méthode, aux incertitudes inhérentes à ce genre d'analyses et que nous nous efforcerons de mettre en lumière.

CONDITIONS EXPERIMENTALES. -

Les essais que nous rapportons ici ont été obtenus avec le même circuit d'étincelle et les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude des constituants majeurs. Il y avait à cela deux raisons. La première était de parvenir à une mesure des impuretés et des constituants majeurs avec un étincelage unique afin d'en réduire autant que possible les inconvénients (cf. chapitre I). Il fallait, en second lieu, essayer là aussi de s'affranchir des effets consécutifs aux variations éventuelles de l'état de surface, et plus encore, aux variations entre la surface et l'intérieur. Or nous avons déjà signalé, (chapitre I), l'intérêt qu'il pouvait y avoir, de ce point de vue, à réduire le plus possible la self inductance ; aussi avons-nous conservé le circuit d'étincelle précédemment décrit. Mais il faut cependant bien noter que, pour des études statistiques purement comparatives, toutes effectuées à la surface des échantillons, et ne concer-

nant que les impuretés, on aurait certainement avantage à choisir une valeur de la self un peu plus élevée afin, d'une part de réduire le fond continu, et d'autre part d'augmenter l'intensité relative des raies à bas niveau d'énergie aux dépens des raies à niveau élevé - Cette augmentation de la self entraîne généralement celle du temps de pose - Enfin une diminution de la largeur de fente serait aussi à conseiller dans ces cas-là, si elle ne conduit pas à des temps de pose prohibitifs (39).

On a effectué quelques analyses en Spectrographie d'arc afin d'obtenir un recoupement des résultats fournis par l'étincelle. Les conditions expérimentales sont les suivantes : arc à courant continu sous 12 ampères, le produit à analyser est mélangé à du graphite en poudre à poids égaux des deux constituants et placé dans le creuset de l'électrode inférieure qui est la cathode. La reproductibilité des mesures est d'autant plus satisfaisante que l'alliage est plus divisé.

CHOIX DES IMPURETES ETUDIEES. -

Les principales impuretés rencontrées dans les alliages antiques de cuivre et d'argent sont le plomb, l'étain et l'or dont les concentrations respectives atteignent parfois 1 %. Ce sont essentiellement celles que nous étudierons en y adjoignant, en quelques cas, le cuivre dans les alliages très riches en argent. Un tel choix suffira pour rappeler les techniques d'analyses des impuretés qui, bien que délicates à mettre en oeuvre, sont actuellement classiques (12, 43, 79, 82, 94). Pour les problèmes spécifiques des alliages antiques, il importe de bien marquer que la détermination des concentrations d'impuretés en valeur absolue a, du point de vue des méthodes non destructives d'analyse, beaucoup moins d'intérêt que l'étude des modifications produites dans leur répartition, au cours du temps. Il a pu y avoir, en effet, élimination plus ou moins complète de certaines d'entre elles, accompagnée ou non de concentration locale parfois très importante. Autrement dit, ce qui importe ici, n'est pas tant d'effectuer des analyses précises d'impuretés que de rechercher la signification qu'il faut donner aux résultats d'analyses non destructives qualitatives ou, tout au plus, semi-quantitatives. Ce problème capital conditionne tous les autres, aussi l'étude des questions d'étalonnage que nous traiterons rapidement à la suite doit-elle en être considérée comme

une simple étude préliminaire destinée à préciser certains facteurs - l'effet de "tiers élément" par exemple - qui peuvent avoir une importance plus grande pour les alliages antiques que pour les alliages modernes (influence de l'enrichissement superficiel, notamment, sur les résultats de l'analyse des traces).

Ajoutons enfin, que beaucoup d'autres impuretés des alliages antiques : Ca, Si, Al, Mg et Fe ne présentent pas les mêmes possibilités d'étude que les trois premières citées, car il est difficile, sinon même impossible de les distinguer en surface des contaminations du milieu extérieur. Malgré les tentatives que nous avons faites pour étendre à ce groupe les résultats obtenus à partir des trois impuretés majeures précédemment énumérées, il est difficile d'en faire état, pour les raisons que nous venons de donner.

PREPARATION DES ETALONS. -

Les étalons ont été obtenus par fusion directe des constituants en atmosphère réductrice pour les concentrations élevées, par dilution d'alliages intermédiaires obtenus dans les mêmes conditions pour les concentrations les plus faibles en impuretés. Une première série a été réalisée dans une matrice ne contenant pas de cuivre, avec des taux d'impuretés allant de 1 à 0,1 %, limite inférieure qu'il est assez difficile de dépasser dans nos conditions d'analyse. Par addition de cuivre aux étalons précédents, et fusion de l'ensemble, on a pu étudier l'influence de cet élément sur l'émission des différentes impuretés.

Les étalons coulés en lingots sont découpés en plaquettes. Tous les résultats donnés sont relatifs aux moyennes obtenues en quatre endroits différents du lingot.

CHOIX DES RAIES D'ANALYSE. -

Pour les impuretés, le choix des raies d'analyse ne pose aucun problème. Seules sont utilisables les raies ultimes ; celles que nous avons employées sont :

Au	I	2675,95
Pb	I	2833,069
Sn	I	2839,989
Cu	I	3247,54

- En étincelle, toutes les mesures ont été effectuées par rapport à une raie de l'argent, généralement,

Ag	II	2743,92
----	----	---------

qui possède une intensité comparable aux raies d'impuretés dont elle est proche. Signalons qu'à côté de cette dernière raie est indiquée par Ch. MOORE, dans "A Multiplet Table of Astrophys. Int. I" (74), une raie très voisine à 2743,78 Å et de configuration différente. Elle est signalée par ELAIR (13) dans le tube à décharge, et n'apparaît pas dans l'étincelle (57, 92, 107).

Lorsque la concentration d'argent diminue, la raie du cuivre a été mesurée avec l'un des couples employés pour le dosage des constituants majeurs, principalement $\frac{\text{Ag II } 2756}{\text{Cu II } 2544}$. Pour la mesure du cuivre en traces, on a souvent préféré prendre comme raie de référence Ag II 2929,35 plus proche que Ag 2743.

- En arc, le choix des raies est beaucoup plus difficile, le spectre étant très pauvre. C'est finalement la raie

Ag	II	2938,55
----	----	---------

qui a été prise comme raie de référence. Signalons sa proximité de la raie du bismuth Bi I 2938,298 dont il convient de vérifier l'absence.

MODE D'EXPLOITATION DES SPECTRES. -

On sait les difficultés communes à tous les dosages de traces, en Spectrographie : faible intensité des raies, importance relative considérable du fond continu. Pour les impuretés étudiées ici, ces difficultés n'existent pas en Spectrographie d'arc. Beaucoup plus sensible que la Spectrographie d'étincelle, les raies d'impuretés y ont alors une très forte intensité. En Spectrographie d'étincelle, par contre, l'intensité du fond continu acquiert souvent une valeur comparable à celle des raies.

De multiples corrections (6, 58, 62, 69, 70) ont été proposées qui témoignent surtout de la complexité du problème, la question fondamentale restant toujours à résoudre : comment distinguer la fraction du fond qui appartient à l'émission de l'élément dont on mesure la raie, de celle qui lui est étrangère ? (1, 15, 77). Dans le cas des impuretés, on peut certes considérer que le fond est totalement étranger à ces dernières, mais le problème se pose toujours pour la raie de l'argent servant de référence.

En étincelle, nous avons utilisé deux méthodes d'exploitation des spectres, l'une sans correction, par simple mesure de la différence d'efficiences, l'autre par densitométrie sur enregistrement, au-dessus du fond continu.

On sait que si l'on désigne par I_X l'intensité d'une raie donnée d'impureté, et par F_X l'intensité du fond continu à l'endroit de cette raie, on a, par densitométrie au dessus du fond :

$$d_{Ag} - d_X = \gamma \log \frac{F_{Ag} + I_{Ag}}{F_X + I_X} - \gamma \log \frac{F_{Ag}}{F_X} + C$$

alors que par densitométrie au-dessus du voile chimique on aurait eu dans les mêmes conditions :

$$d_{Ag} - d_X = \gamma \log \frac{\frac{F_{Ag}}{F_X} + \frac{I_{Ag}}{I_X}}{\frac{F_{Ag}}{F_X} + \frac{I_X}{I_X}} + C$$

Nous avons utilisé l'une et l'autre expression, du moins, pour cette dernière sous sa forme voisine faisant apparaître la différence d'efficiencia : la concordance assez satisfaisante des résultats ne permet pas de décider en faveur de l'une d'elles. Nous donnerons cependant de préférence les résultats qui se rapportent aux mesures effectuées par densitométra-ge au-dessus du fond, la précision de l'enregistrement graphique jouant en faveur de cette dernière méthode. Par ailleurs, on peut penser qu'elle serait un peu moins sensible aux variations éventuelles de l'intensité générale du spectre (cf. chapitre II).

Il ne faut pas oublier cependant que si l'établissement d'une courbe de dosage ne pose pas de problèmes très particuliers - celle-ci peut finalement être construite avec n'importe quel facteur analytique suffisamment reproductible - on ne résout pas pour autant ceux que posent les différences d'émissions dues à l'état de surface. C'est la difficulté majeure que l'on rencontre en étudiant la répartition des impuretés.

En profondeur, les conditions d'analyse sont très proches de celles valables pour les étalons, mais elles se modifient progressivement quand on se rapproche de l'extérieur, ainsi que nous l'avons déjà vu pour les constituants majeurs. La meilleure méthode pour éviter des interprétations erronées est d'utiliser non seulement des facteurs analytiques différents, comme ceux que nous venons d'indiquer, mais surtout des méthodes diverses. C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à employer la Spectrographie d'arc, malgré les difficultés expérimentales que présente sa mise en œuvre pour l'étude des répartitions d'impuretés.

COURBES DE DOSAGE. -

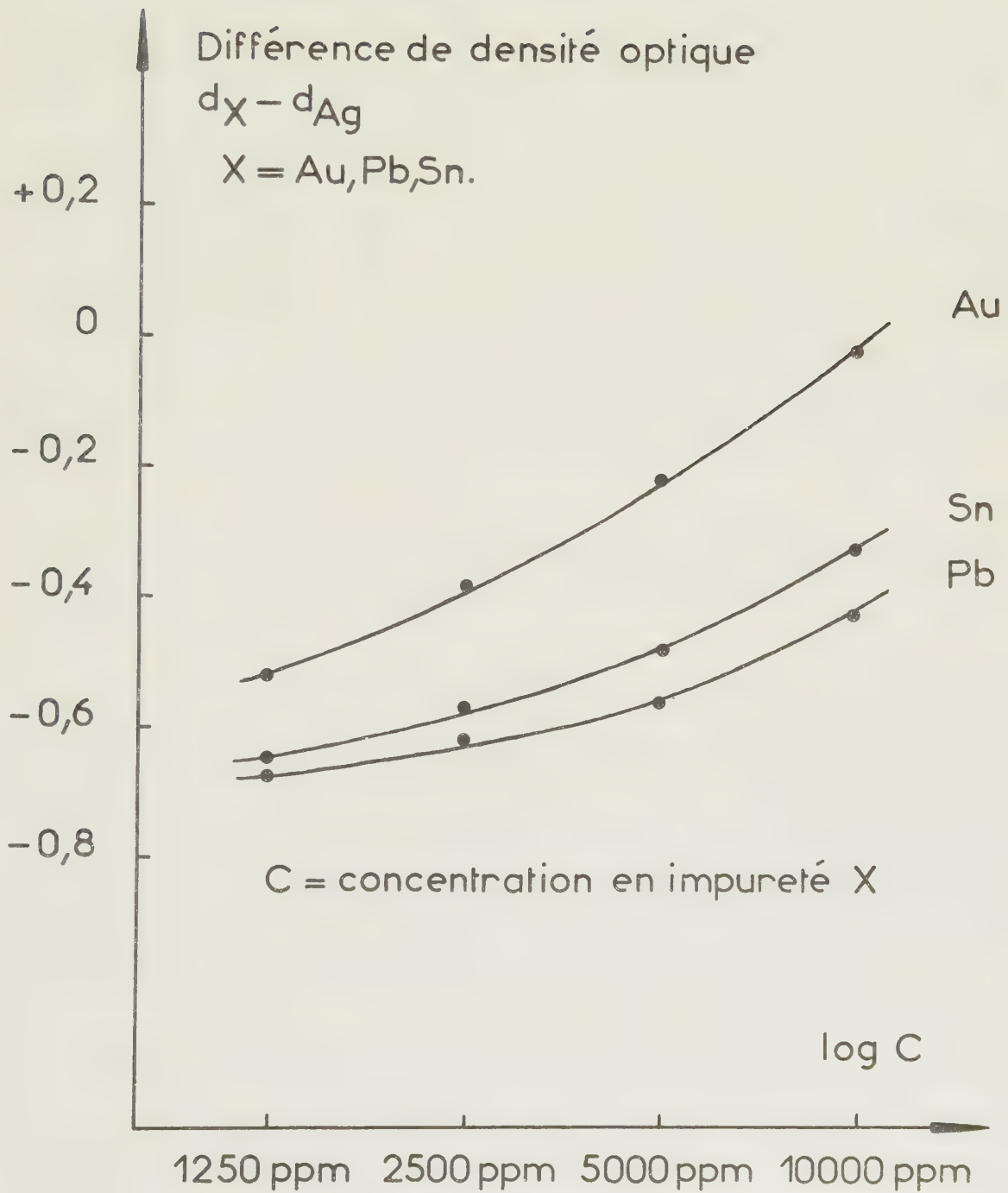
Les résultats obtenus en étincelle avec une matrice d'argent dépourvue de cuivre sont reportés sur le tableau XIX. Les mesures sont effectuées par densitométra-ge au-dessus du fond. Les deux dernières lignes concernent des étalons dont le pourcentage d'impuretés par rapport à l'argent est de 5.000 p.p.m., mais où celui du cuivre est variable.

TABLEAU XIX

Concentration de chacune des impuretés	d_{Ag} AgII 2743	d_{Au} AuI 2675	d_{Pb} PbI 2833	d_{Sn} SnI 2839	$d_{Au} - d_{Ag}$	$d_{Pb} - d_{Ag}$	$d_{Sn} - d_{Ag}$
10 000 p.p.m Cu 0%	0,778	0,765	0,358	0,458	- 0,014	- 0,421	- 0,320
5.000 p.p.m Cu 0%	0,764	0,548	0,211	0,289	- 0,216	- 0,553	- 0,475
2 500 p.p.m Cu 0%	0,736	0,355	0,123	0,166	- 0,381	- 0,614	- 0,571
1 250 p.p.m Cu 0%	0,743	0,221	0,068	0,096	- 0,522	- 0,675	- 0,647
5 000 p.p.m Cu 53 %	0,321	0,171	0,062	0,109	- 0,149	- 0,258	- 0,212
5 000 p.p.m Cu 26 %	0,464	0,264	0,112	0,155	- 0,199	- 0,351	- 0,308

Graphiquement, figure 37, les courbes de dosage manifestent une courbure très accentuée qu'on aurait pu redresser moyennant certains artifices, mais qui, de toute manière, signifie que les mesures deviennent très imprécises à des concentrations plus basses. Toutes ces courbes doivent d'ailleurs tendre vers la même asymptote horizontale.

Figure 37



EFFET DE TIERS ELEMENT.-

On pourra juger de l'importance de l'effet de tiers élément en considérant les résultats donnés à la fin du tableau XIX. On voit que la présence de cuivre augmente considérablement l'émission des impuretés. Le potentiel de première ionisation du cuivre étant très voisin de celui de l'argent, quoique légèrement supérieur, il semble difficile de motiver les variations observées, par cette seule cause (21, 45, 65, 72, 81). On peut se demander si l'on ne retrouverait pas ici l'effet déjà rencontré dans l'émission des constituants majeurs où l'intensité générale des raies d'étincelle augmentait avec la proportion d'argent. On expliquerait alors l'intensité relative plus faible des raies d'arc, soit par augmentation de l'intensité de la raie de l'argent, soit par diminution de l'énergie restée disponible pour l'excitation des bas niveaux, soit enfin par les deux causes réunies. Cet effet de tiers élément est évidemment susceptible de jouer un rôle capital dans l'émission des impuretés à la surface des alliages, étant donné l'enrichissement superficiel qu'on y observe.

COURBES DE REPARTITION DES IMPURETES OBTENUES PAR SPECTROGRAPHIE D'ETINCELLE.-

Nous avons rassemblé sur les deux tableaux XX et XXI, les mesures effectuées par Spectrographie d'étincelle, en surface, et à des profondeurs croissantes, sur deux exemplaires ; le premier au titre de 95% d'argent, le second de 45 %. Les mesures furent effectuées en quatre points par niveau, et les valeurs figurées pour chaque niveau en représentent la moyenne. On s'est arrangé pour que les différents points analysés s'alignent sur les normales passant par les points de la surface. Les mesures ont été faites simultanément par densitométrage au-dessus du fond continu et par mesure de la différence d'efficacité au-dessus du voile chimique : nous donnerons les premières,

TABEAU XX
ECHANTILLON I

Profondeur en 1/10e de mm	$d_{Au} - d_{Ag}$	$d_{Pb} - d_{Ag}$	$d_{Sn} - d_{Ag}$	$d_{Cu} - d_{Ag}$	$(d_X - d_{Ag}) - (d_X - d_{Ag})$ niveau n niveau o			
	Au I 2675 Ag II 2743	Pb I 2833 Ag II 2743	Sn I 2839 Ag II 2743	Cu I 3247 Ag II 2929	Au	Pb	Sn	Cu
0	- 0,023	- 0,536	- 0,715	+ 0,392	1	1	1	1
1	- 0,297	- 0,695	- 0,943	+ 0,301	0,53	0,69	0,59	0,81
2	- 0,325	- 0,646	- 0,785	+ 0,450	0,50	0,78	0,85	1,14
3	- 0,289	- 0,627	- 0,773	+ 0,489	0,54	0,81	0,88	1,25
4	- 0,283	- 0,590	- 0,670	+ 0,525	0,55	0,88	1,11	1,36
5	- 0,283	- 0,581	- 0,669	+ 0,582	0,55	0,90	1,11	1,23
6	- 0,262	- 0,591	- 0,719	+ 0,580	0,58	0,88	0,92	1,23

TABLEAU XXI

ECHANTILLON 2

Profondeur en 1/10e de mm.	$d_{Au} - d_{Ag}$	$d_{Pb} - d_{Ag}$	$d_{Sn} - d_{Ag}$	$d_{Cu} - d_{Ag}$	$(d_{X - d_{Ag}} - d_{X - d_{Ag}})$ niveau n niveau o			
	Au I 2575 Ag II 2743	PbI 2833 AgII 2743	Sn I 2839 Ag II 2743	Cu I 2544 Ag II 2756	Au	Pb	Sn	Cu
0	- 0,057	- 0,495	- 0,343	+ 0,212	1	1	1	1
0,5	- 0,156	- 0,311	- 0,303	+ 0,465	0,80	1,53	1,10	1,79
1,5	- 0,145	- 0,281	- 0,254	+ 0,476	0,82	1,64	1,23	1,84
3,5	- 0,137	- 0,272	- 0,261	+ 0,492	0,83	1,67	1,21	1,91
5,5	- 0,135	- 0,268	- 0,227	+ 0,480	0,84	1,69	1,31	1,85
7,5	- 0,178	- 0,251	- 0,251	+ 0,475	0,76	1,75	1,24	1,84

Pour représenter les variations d'intensité aux différentes profondeurs, en fonction de l'intensité mesurée en surface, on a supposé une relation théorique arbitraire de la forme $\log C_X = d_X - d_{Ag}$ entre la concentration en impuretés C_X et la différence $d_X - d_{Ag}$ des densités optiques de la raie d'impureté et d'une raie de l'argent. L'emploi d'une telle relation a été rendu nécessaire par l'importance des corrections qui auraient dûes être faites pour parvenir à rapprocher les figures 38 et 39 de la réalité. En effet, si l'on peut facilement obtenir une représentation exacte des variations de concentrations en impuretés aux différents niveaux à l'intérieur de l'alliage, on se trouve devant des difficultés extrêmes pour raccorder les valeurs mesurées en surface à celles mesurées en profondeur.

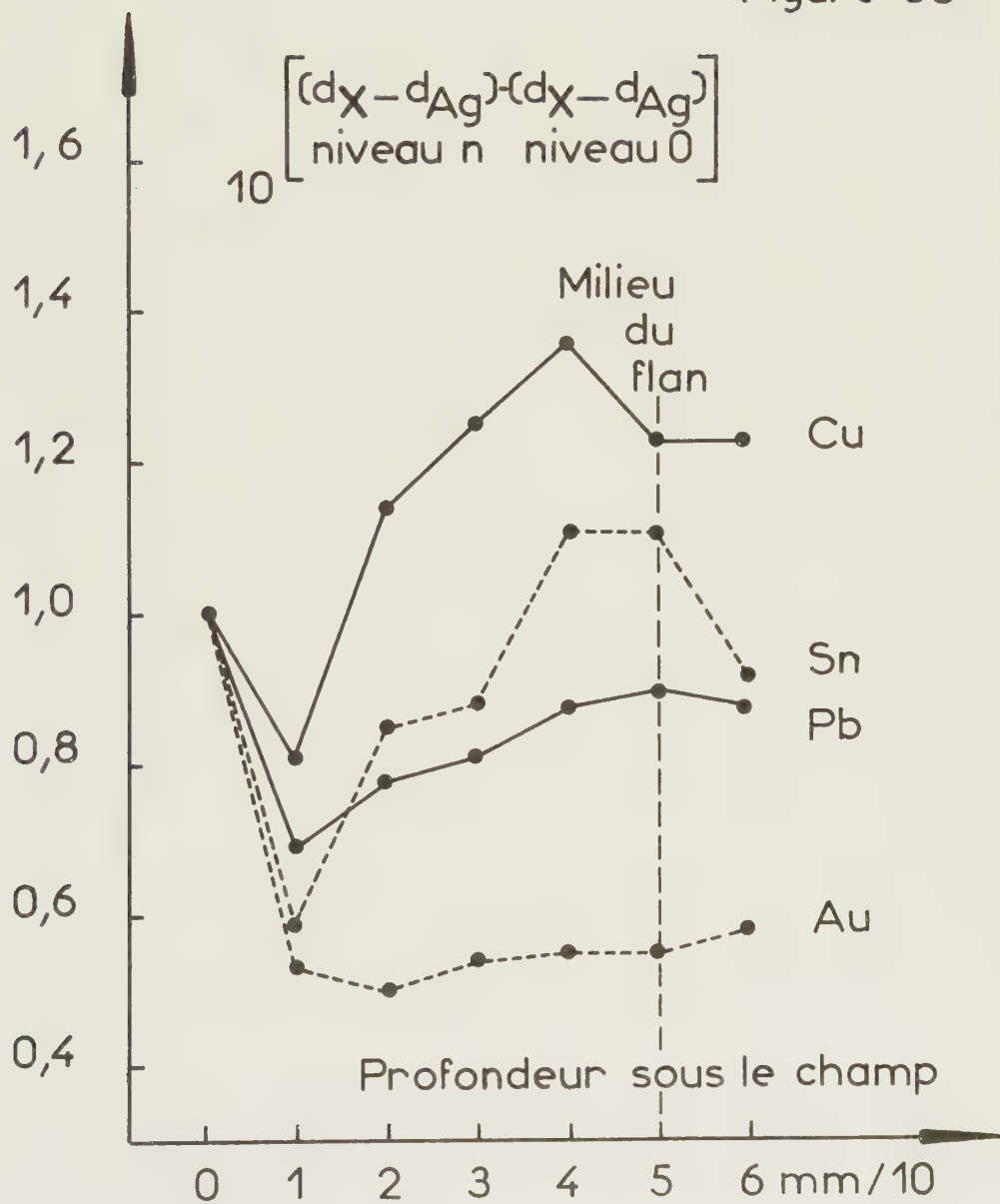
Dans le cas de l'échantillon 1 (tableau XX et figure 38), le titre très élevé de l'alliage permet cependant de supposer négligeables à la fois l'effet de tiers élément entraîné par les modifications du titre superficiel, et les répercussions dues aux variations de l'intensité des raies. Si l'on se rapporte aux courbes de dosage de la figure 37, on peut en déduire que le titre superficiel en or est sans doute deux fois et demi supérieur au titre moyen intérieur. Pour le cuivre, l'étain et le plomb, on note un niveau de concentration particulièrement bas, situé immédiatement sous la surface : les pourcentages en étain et en plomb doivent y être quatre fois plus faibles que ceux mesurés en surface.

Pour les impuretés ayant beaucoup d'affinité pour l'oxygène les théories classiques de l'oxydation rendent parfaitement compte de l'allure générale observée. La capture de ces éléments, dans la région superficielle, explique à la fois l'enrichissement de surface en impuretés et l'appauvrissement des régions situées immédiatement en dessous, de même que le profil en cloche des concentrations à l'intérieur de l'alliage (44, 47).

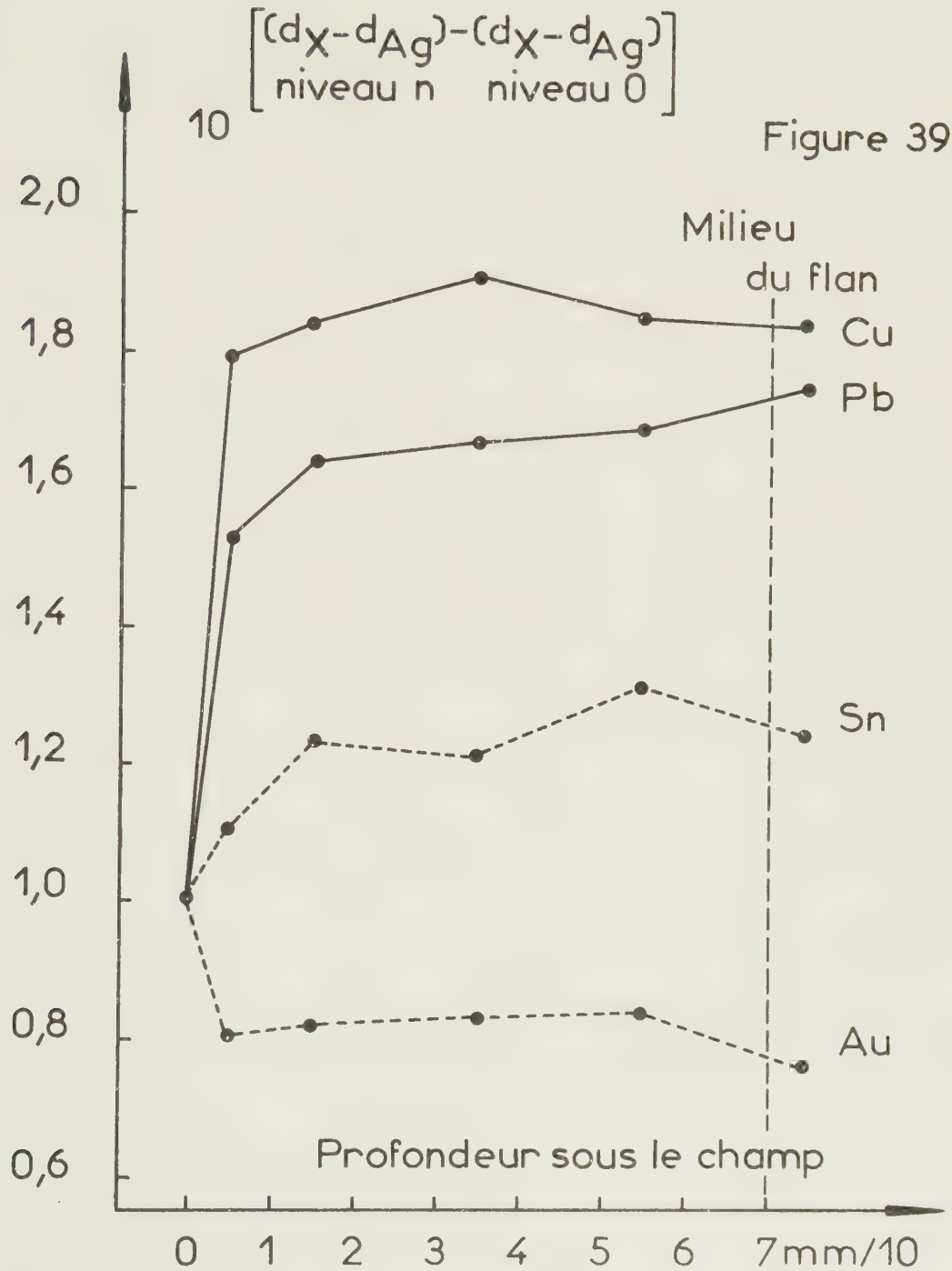
Pour l'or, le mécanisme de la diffusion est certainement différent. Peut-être faut-il envisager une capture des atomes d'or dans les régions proches de la surface où les tensions décroissent très rapidement. Il semble qu'un mécanisme de ce genre parviendrait également à rendre compte de la précipitation anormale de l'argent au voisinage de la surface. Mais cela reste encore très hypothétique, la seule indication qui paraisse justifier une telle supposition est l'absence de concentration

Echantillon 1

Figure 38



Echantillon 2



superficielle en or, toutes les fois où une oxydation très rapide de la surface a inversé le gradient de tension dans cette région. Un exemple assez caractéristique est donné sur le tableau XXIII qui correspond à un alliage dont le titre moyen est de 85 % d'argent.

TABLEAU XXII

ECHANTILLON 3

Profondeur en 1/10e de mm	$d_{Au} - d_{Ag}$	$d_{Pb} - d_{Ag}$	ΔS	(A _n - A _o) niveau n niveau o 10 A = d _x - d _{Ag} cu ΔS		
	<u>Au I 2675</u> Ag II 2743	<u>Pb I 2833</u> Ag II 2743	<u>Cu I 3247</u> Ag II 2929			
	Au	Pb	Cu			
0	- 0,158	- 0,726	- 0,115	1	1	1
1,5	- 0,356	- 0,517	+ 0,075	0,63	1,61	1,55
2,5	- 0,315	- 0,530	+ 0,110	0,70	1,57	1,68
3,5	- 0,323	- 0,592	+ 0,160	0,68	1,36	1,88
4,5	- 0,283	- 0,445	+ 0,190	0,75	1,91	2,01
5,5	- 0,315	- 0,449	+ 0,180	0,70	1,69	1,97
6,5	- 0,373	- 0,618	+ 0,210	0,61	1,28	2,11

TABLEAU XXIII
ECHANTILLON 4

Profondeur en 1/10e de mm	$d_{Au} - d_{Ag}$	$d_{Pb} - d_{Ag}$	ΔS	($A_{niveau n} - A_{niveau o}$) 10 $A = d_X - d_{Ag}$ ou ΔS		
	<u>Au I 2675</u> Ag II 2743	<u>Pb I 2833</u> Ag II 2743	<u>Cu I 3247</u> Ag II 2929	Au	Pb	Cu
0	- 0,318	- 0,596	+ 0,38	1	1	1
1	- 0,315	- 0,415	+ 0,89	1,01	1,52	3,24
2	- 0,331	- 0,445	+ 1,04	0,97	1,42	4,57
3	- 0,323	- 0,424	+ 1,04	0,99	1,49	4,57
4	- 0,337	- 0,440	+ 1,04	0,96	1,43	4,57
5	- 0,295	- 0,382	+ 0,99	1,05	1,64	4,07
6	- 0,311	- 0,398	+ 1,03	1,02	1,58	4,47

On peut remarquer, à propos du diagramme 38, (échantillon 1), que la concentration en surface devrait être notablement supérieure à celle trouvée au centre de l'échantillon dans l'hypothèse d'une diffusion vers l'extérieur. On touche ici l'un des points particulièrement délicats de ces recherches où il ne semble pas qu'on puisse être en droit de considérer les diagrammes des figures 38 et 39 comme essentiellement différents, le second pouvant très bien se déduire du premier par une très banale opération de nettoyage. C'est une des raisons qui nous obligeront à envisager le problème de différentes manières.

Le cas de l'échantillon 3 (tableau XXII) dont le titre en argent est quelque peu supérieur à celui du premier, en est très voisin par l'allure générale de ses courbes de répartition, exception faite pour la concentration superficielle en impuretés oxydables qui a fort bien pu disparaître au nettoyage. Nous aurons, en effet, l'occasion de signaler plus loin de très nombreux exemples qui montrent que les impuretés les plus oxydables sont généralement concentrées à l'interface primitive. L'or pourrait y être moins étroitement localisé - Sur le même échantillon, on pourra noter le profil particulièrement heurté de la raie du plomb qui résulterait d'un manque d'homogénéité assez fréquent.

Dans le cas de l'échantillon 2 qui correspond au tableau XXI et à la figure 39, l'interprétation des résultats d'analyse est beaucoup plus difficile, par suite du titre moyen relativement bas de cet alliage (45 %). A première vue, la répartition de ses impuretés est identique à celle de l'échantillon 3. Cependant, si l'on tient compte de l'enrichissement superficiel et de l'effet de tiers élément qui devrait en résulter, la courbe de l'or présenterait un maximum en surface, un peu plus accusé, mais surtout les courbes relatives au plomb et à l'étain pourraient presque être inversées, les taux intérieurs devenant plus faibles que les taux de surface. Cela pose la question de savoir si l'effet de tiers élément est comparable lorsque la proportion relative du cuivre par rapport à l'argent diminue par addition de métal ou par oxydation. Expérimentalement, une telle étude est à peu près impossible à mettre en oeuvre, aussi ne dispose-t-on guère que des critères de cohérence interne pour aborder le problème. A ce point de vue, nous montrerons qu'il est absolument

certain qu'il existe ou a existé à l'interface primitive une concentration élevée en impuretés les plus oxydables. Il y a donc, obligatoirement, à l'intérieur des échantillons, un profil en cloche que nous avons déjà signalé : le maintien d'un tel profil pour l'échantillon 2 considéré, oblige à supposer que l'effet de tiers élément intervient peu dans les variations de titres dues à l'oxydation. On peut d'ailleurs noter encore que si l'effet de tiers élément résulte bien des mêmes causes déjà signalées pour les constituants majeurs et qui paraissent liées à la présence d'argent, il n'est pas impossible de retrouver dans le cas des impuretés, la même disparition des phénomènes, observée avec les pastilles $\text{Ag-Cu}_2\text{O}$.

En résumé, les essais qui précèdent mettent en lumière les points suivants :

- la possibilité d'une concentration superficielle des impuretés, liée au profil de leur répartition en profondeur qui s'explique assez bien pour une diffusion.
- rôle probable joué par l'oxydation superficielle dans ce mécanisme.
- possibilité d'un autre mécanisme de diffusion pour l'or, dont les courbes de répartition diffèrent notablement des précédentes.
- difficulté d'interprétation des concentrations superficielles par suite des traitements différents subis au nettoyage par les échantillons.

CONCENTRATION SUPERFICIELLE EN IMPURETES OXYDABLES. -

Les essais précédents ont montré la possibilité d'une concentration superficielle en impuretés oxydables, mais aussi les difficultés créées par les méthodes de nettoyage pour les échantillons courants. Nous avons donc cherché à mettre très nettement en évidence cette concentration superficielle par d'autres moyens, en choisissant les échantillons les moins décapés que nous possédions. Les méthodes utilisées ont été celles décrites au chapitre III B, pour l'observation du Cu_2O : étude aux rayons X par prélèvement en surface ou par diffraction sous incidence rasante. Les résultats obtenus dans les deux cas concordent parfai-

tement. On observe très fréquemment, et en des proportions qui sont de l'ordre de 10 % par rapport à l'oxyde cuivreux, des composés d'oxydation des principales impuretés : carbonates et oxydes de plomb, oxyde d'étain, voire oxydes complexes.

Cette concentration est particulièrement apparente sur les échantillons peu oxydés n'ayant presque pas été décapés. Dans ces conditions, on parvient à déterminer des taux superficiels surprenants, par exemple nous avons trouvé sur des exemplaires ayant moins de 1 % de plomb (concentration mesurée par rapport à l'argent) des taux de surface compris entre 10 et 20 %, mesures effectuées en Fluorescence X avec la raie L du plomb. Il y a là un aspect des analyses superficielles d'impuretés qui est responsable d'erreurs innombrables et qui est surtout à craindre pour les échantillons en très bon état de conservation, donc peu oxydés, et par voie de conséquence, peu ou pas nettoyés.

ETUDE DES COUCHES EPAISSES D'OXYDATION.-

L'étude des impuretés dans les couches épaisses d'oxydation se heurte aux mêmes difficultés que celles rencontrées pour les analyses de surface, la principale étant l'influence de la concentration en cuivre et aussi le rôle éventuel de la variation de l'intensité absolue des raies, c'est-à-dire le même phénomène que celui dont nous avons étudié les effets sur l'émission des constituants majeurs. Pour les impuretés, malheureusement, l'expérimentation faite précédemment n'est pratiquement pas réalisable.

Nous donnerons donc avec plus de réserves que nous l'avons fait jusqu'ici - cela par suite du bas titre des alliages - les résultats obtenus en Spectrographie d'étincelle, pour les deux couches d'oxydation les plus compactes étudiées au chapitre IV, Tableau XIII. Les mesures sont faites par densitométrie au-dessus du fond continu.

Echantillon à 49 % d'Argent -

Couche oxydée compacte $d_{Au} - d_{Ag} = - 0,420$

$$d_{Pb} - d_{Ag} = - 0,410$$

$$d_{Sn} - d_{Ag} = - 0,535$$

Couche interne non oxydée $d_{Au} - d_{Ag} = - 0,282$

$$d_{Pb} - d_{Ag} = - 0,270$$

$$d_{Sn} - d_{Ag} = - 0,271$$

Echantillon à 48 % d'argent -

Couche oxydée compacte $d_{Au} - d_{Ag} = - 0,228$

$$d_{Pb} - d_{Ag} = - 0,291$$

Couche interne non oxydée $d_{Au} - d_{Ag} = - 0,182$

$$d_{Pb} - d_{Ag} = - 0,207$$

L'influence du pourcentage de cuivre sur l'émission des traces d'or étant faible, on peut admettre, sans grande réserve, qu'il y a un appauvrissement en or dans la couche oxydée, ce qui est conforme aux théories générales de l'oxydation. Nous avons déjà signalé un fait très courant qui est la disparition des traces de plomb et d'étain par

décapage de la surface, alors que les traces d'or paraissent moins sensibles à une telle opération. Il est possible que pour ces dernières, la présence presque générale d'une légère couche d'oxydation superficielle soit responsable d'une répartition moins épidermique que celle du plomb et de l'étain. Pour ces deux derniers éléments, l'interprétation que l'on peut faire des résultats est plus discutable, ces éléments étant plus sensibles que l'or au pourcentage de cuivre. L'étude demanderait à être reprise par d'autres méthodes, en arc par exemple. Il est en effet difficile de prévoir, a priori, si les traces de plomb ou d'étain ont plus de chance de se concentrer dans la couche d'oxydation ou à sa surface. Cela dépend certainement beaucoup des vitesses respectives de diffusion de l'oxygène et des impuretés métalliques, sur lesquelles nous manquons de données pour la température ambiante. Il est vraisemblable d'ailleurs que le milieu extérieur puisse jouer le principal rôle.

Rappelons ici une conséquence trop souvent oubliée de l'augmentation générale des intensités de raies à la surface des échantillons ou dans les couches d'oxydation : l'impossibilité de procéder à des comparaisons semi-quantitatives entre ces régions et les zones internes non oxydées.

ETUDES EN SPECTROGRAPHIE D'ARC. -

Afin d'obtenir un recoupement des résultats trouvés en étincelle, on a procédé à quelques essais en Spectrographie d'arc, qui sont consignés dans les tableaux XXIV et XXV.

Sur le tableau XXIV, on constate une faible élévation de la concentration de l'or en surface, et une autre, beaucoup plus importante, dans la région médiane du flan. Les autres impuretés varient beaucoup moins. On peut penser qu'on aurait affaire à un profil du type de celui de la figure 38, qui n'apparaîtrait pas pour le plomb et l'étain par suite du fait que la pellicule responsable de l'enrichissement superficiel en impuretés serait extrêmement mince vis-à-vis de l'épaisseur des couches analysées par prélèvement ou aurait disparu au nettoyage. Dans le cas de l'exemplaire du tableau XXV, la concentration de tous les éléments aug-

TABLEAU XXIV

Titre moyen en Argent 48,1%	ΔS	ΔS	ΔS
	$\frac{\text{Au I } 2675}{\text{Ag II } 2938}$	$\frac{\text{Pb I } 2833}{\text{Ag II } 2938}$	$\frac{\text{Sn I } 2839}{\text{Ag II } 2938}$
Surface	+ 0,64	+ 0,98	+ 1,16
	+ 0,58	+ 0,91	+ 1,10
	+ 0,57	+ 0,98	+ 1,08
	+ 0,56	+ 1,04	+ 1,09
Premier niveau	+ 0,55	+ 1,00	+ 1,01
	+ 0,35	+ 1,00	+ 0,89
	+ 0,44	+ 0,90	+ 0,98
Deuxième niveau	+ 0,48	+ 0,94	+ 1,03
	+ 0,51	+ 0,94	+ 1,08
	+ 0,48	+ 0,88	+ 1,00
Troisième niveau	+ 0,89	+ 0,98	+ 1,17
	+ 0,72	+ 0,99	+ 1,21
	+ 0,72	+ 0,93	+ 1,15

TABLEAU XXV

Titre moyen en Argent 49,6%	ΔS	ΔS	ΔS
	Au I 2675 Ag II 2938	Pb I 2833 Ag II 2938	Sn I 2839 Ag II 2938
Surface	- 0,02	+ 0,63	+ 0,54
	+ 0,19	+ 0,71	+ 0,75
	+ 0,48	+ 0,82	+ 1,03
Premier niveau	+ 0,65	+ 0,84	+ 1,12
	+ 0,55	+ 0,93	+ 1,10
	+ 0,74	+ 1,00	+ 1,27
Deuxième niveau	+ 0,56	+ 0,90	+ 1,07
	+ 0,60	+ 0,93	+ 1,15
	+ 0,56	+ 0,85	+ 1,02
Troisième niveau	+ 0,43	+ 0,83	+ 1,02
	+ 0,57	+ 0,92	+ 1,12
	+ 0,59	+ 0,90	+ 1,14

mente notablement au-delà de la surface, l'enrichissement en or a lui-même disparu : caractère fréquent des monnaies très oxydées, ce qui est justement le cas ici.

Il faut prendre garde qu'en arc où le fond continu ne joue pratiquement plus aucun rôle avec les concentrations d'impuretés que nous avons, les moindres accidents des courbes de répartition sont très nettement marqués par suite de l'augmentation de pente des courbes de dosage.

INCIDENCES ANALYTIQUES. -

Vis-à-vis des problèmes d'analyse, on peut retenir en premier lieu qu'il est pratiquement impossible de savoir si la concentration mesurée en surface est de beaucoup supérieure ou quelque peu inférieure à la concentration moyenne interne. Exceptionnellement, si les échantillons ont été peu nettoyés, on peut être assuré de la présence d'impuretés à des concentrations toujours très supérieures à celles existant à l'intérieur. Hormis le cas précédent, les concentrations superficielles que l'on observe dans l'ensemble restent du même ordre de grandeur que les concentrations internes. On peut donc se contenter d'observations en surface, s'il ne s'agit que de trier un certain nombre d'échantillons, par provenance, à condition que les différences des concentrations entre les deux groupes fassent intervenir un facteur au moins égal à 4 ou 5 et que l'on ne considère que les résultats obtenus statistiquement.

Indiquons en terminant qu'il serait du plus haut intérêt de parvenir à déterminer très exactement la fraction totale des impuretés ayant traversé l'interface primitive (102). Cela demanderait que l'on puisse étudier certains exemplaires avant toute opération de nettoyage, l'intérêt d'un tel examen ne se limitant pas d'ailleurs à ce seul problème.

o
o o
o

CONCLUSION

Dans une étude préliminaire, nous nous sommes attachés à définir quelques unes des conditions d'excitation ayant une particulière importance pour l'analyse en Spectrographie d'étincelle, des alliages antiques de cuivre et d'argent. Les deux facteurs principaux retenus pour cette étude furent les dommages causés aux échantillons et la sensibilité aux variations de la distance explosive.

Une mise au point sur l'analyse des alliages modernes Ag-Cu, rendue nécessaire par les divergences des publications, a permis de préciser les rôles différents joués par les deux constituants. On constate une dissymétrie marquée de l'émission suivant la prédominance de l'un ou de l'autre. Cette observation suggère une interprétation nouvelle de l'effet de tiers élément pour les impuretés, qui se manifeste différemment selon la composition de la matrice. Mais les résultats principaux de cette étude ont été une meilleure connaissance de l'émission du cuivre sous forme d'oxyde et une évaluation des conséquences possibles d'une élévation générale des intensités absolues des différentes raies. Ces deux caractères sont ceux qui apparaissent constamment dans les spectres pris à la surface des alliages antiques.

On a montré que la surface des alliages antiques était le siège de modifications produites au cours du temps, parmi lesquelles une place spéciale doit être accordée à l'oxydation interne qui présente un caractère constamment épitaxique pour ces alliages. Cette étude a été précédée de celle de la texture de frappe des flans monétaires. Un autre phénomène - qui n'a pas reçu d'explication définitive - est la précipitation anormale d'argent qui s'observe au voisinage de la surface. Enfin, nous avons montré que le départ du cuivre était rarement négligeable vis-à-vis des méthodes globales d'analyse. Parmi celles-ci, l'activation nous a fourni des résultats extrêmement encourageants.

En Spectrographie d'étincelle, l'enrichissement superficiel des alliages argent cuivre montre l'existence d'un facteur de stabilisation : la présence de Cu_2O , auquel s'ajoute un effet dû à la corrosion superficielle dont l'importance s'accroît avec le titre de l'alliage. Ces phénomènes rendent compte d'une manière satisfaisante de l'émission des alliages, en surface, aux différents titres, et de la dispersion des mesures.

En fluorescence X réapparaissent les mêmes phénomènes accompagnés d'un effet dû à la corrosion qui se manifeste dès les bas titres, mais qui n'entraîne pas de dispersion supplémentaire vis-à-vis de la Spectrographie, car il entre en concurrence avec l'avantage qui résulte de l'analyse d'une plus grande surface. Aux titres élevés, l'enrichissement superficiel dépend de l'angle α que fait le faisceau de fluorescence avec la surface de l'échantillon. Sous incidence rasante, on observe les mêmes effets de corrosion qu'en Spectrographie, alors que l'enrichissement se rapproche de celui dû seulement à l'oxyde quand l'angle α augmente. On montre que les variations de tension ne peuvent avoir aucun rôle dans le domaine où les analyses sont possibles, mais, qu'à des tensions plus basses, on peut observer une différence entre l'émission des alliages antiques et celle des alliages modernes. Cette différence peut servir de test pour révéler la présence d'un enrichissement superficiel. Des études complémentaires paraissent intéressantes.

Enfin l'étude des impuretés montre l'existence, à l'intérieur de l'alliage, d'une courbe de répartition présentant un minimum au voisinage de la surface, et d'une concentration élevée sur la surface elle-même. Un tel schéma s'explique bien par un phénomène de capture extérieure des impuretés oxydables. Pour l'or, les courbes de répartition et le mécanisme de la diffusion apparaissent différents. Il semble qu'on pourrait les mettre en relation avec des effets de tension.

Les incidences analytiques de la modification de répartition des impuretés au cours du temps sont étudiés.

C'est dans le domaine qui touche à la migration des impuretés qu'il semblerait particulièrement intéressant de poursuivre les recherches : détermination de la fraction totale des impuretés passées dans le milieu extérieur, étude de la précipitation anormale de l'argent au voisinage de la surface et du mécanisme de diffusion de l'or, les deux problèmes semblant avoir de nombreux points communs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AHRENS L.H. Quantitative Spectroch. Anal. of Silicates, Pergamon Press Londres (1954) 14.
- (2) AITKEN M.J., EMELEUS V.M., HALL E.T., KRAAY C.M., (1960) RICC / 37 Internat. Atomic Energy Authority, Vienna.
- (3) AITKEN M.J. Physics and Archaeology, Interscience Pub, London (1961) 165.
- (4) ALLIN E.J., WALLACE W.P., Am. Num. Soc. Museum Notes, 6 (1954) 35.
- (5) ARKAROV V.I., BORISOV B.S. Phys. Metals Metallogr. 4 (1957), 58.
- (6) ARRAK A., Applied Spectroscopy 11 (1957) 38.
- (7) BANKS M. HALL E.T., Archaeometry 6 (1963) 31.
- (8) BARDOLLE J., BOUILLON F., in L'oxydation des métaux I, Gauthier-Villars, Paris 1962 p.88.
- (9) BARRETT C.S., LEVENSON L.H. Trans A.I.M.E., 137 (1940) 112.
- (10) BARRETT C.S., Structure des métaux, Dunod, Paris 1957.
- (11) BENARD J., TALBOT J., C.R. Acad. Sci. Paris 225 (1947) 411.
- (12) BIANCHINI A., ZANAROLI L., Metallurg. Ital. 50 (1958) 349.
- (13) BLAIR H.A., Phys. Rev. 36 (1930) 174.
- (14) BLITZER L., J.O.S.A. 45 (1955) 564.
- (15) BLOCH L., BLOCH E., Li KOUANG-TAO C.R. Acad. Sc. Paris 208 (1939) 1214.
- (16) BLUYSSSEN H., SMITH P.B., Archaeometry 5 (1962) 113.
- (17) BRECKPOT R., Bull. Soc. Chim. Belge 45 (1936) 375.

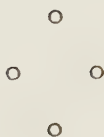
- (18) BRECKPOT R., Ann. Soc. Sc. Bruxelles 57 (1937) 129.
- (19) BRECKPOT R., Bull. Soc. Chim. Belge 46 (1937) 619.
- (20) BRECKPOT R., Spectrochim. Acta I (1941) 137.
- (21) BRODE W.R., TIMMA D.L., J.O.S.A. 39 (1949) 478.
- (22) BRUCELLE G., Spectrochim. Acta 5 (1952) 11.
- (23) CAGNET M., in Oxydation des Métaux I., Gauthier-Villars, Paris (1962), 386.
- (24) CALEY E.R., Ohio J. Sci., 50 (1950) 107.
- (25) CALEY E.R., Num. Notes and Monographs N° 129 (1955).
- (26) CALLON R.W., BURGENER J.C., J.O.S.A. 34 (1944) 543
- (27) CAMUNAS A., LAGO G., 19ème Congrès du G.A.M.S. (1956) 309.
- (28) CARTER G.F., Analytical Chemistry 36 (1964) 1264.
- (29) CARTER G.F., Archaeometry 7 (1964) 106.
- (30) COHEUR P. 10ème Congrès du G.A.M.S. (1948) 37.
- (31) COLLONGUES R., CHAUDRON G. Rev. Met. 49 (1952) 699.
- (32) CONDAMIN J., Thèse d'Université, Lyon (1954)
- (33) CONDAMIN J., PICON M., Archaeometry, Oxford, 7 (1964), 90.
- (34) CONDAMIN J., GUEY J., PICON M., B.S.F.N. 20 (1965) 510.
- (35) CONDAMIN J., GUEY J., PICON M., Rev. Num 7 (1965).
- (36) CONDAMIN J., GUEY J., PICON M., B.S.F.N. 20 (1965) 523.
- (37) CONDAMIN J., PICON M., C.R. Acad. Sc. Paris 259 (1964) 3255.
- (38) CREMASCOLI F., Sibirium 2 (1955) 31.
- (39) CROZE F., IXè Congrès du G.A.M.S., Paris (1948).
- (40) CRYSTAL DATA, A.C.A.- Monograph, Number 5, (1963).
- (41) DAS H.A., ZONDERHUIS J., Archaeometry 7 (1964) 90.
- (42) EMELEUS V.M., Archaeometry 1 (1958) 6.

- (43) FORBES J.S., DALLADAY D.B., J. Inst. Met. 87 (1958) 55.
- (44) GAY R., Cours de cristallographie T.II, Gauthier-Villars Paris (1959).
- (45) GAZZI V., Colloquium *Spectroscopicum Internationale* VI, Amsterdam (1956).
- (46) GETTENS R.J., in Recent Advances in Conservation, Butterworths (1963).
- (47) GIRIFALCO L.A. Atomic Migration in Crystals, Blaisdell, Publ. Comp. New-York (1964).
- (48) GRAFF, GLOXKER, Metallwirtschaft 11 (1932) 77.
- (49) GUEY J., CONDAMIN J., Rev. Num 3 (1961) 51.
- (50) GUEY J., Rev. Num - (1962) 73.
- (51) HALL E.T., Endeavour 18 (1959) 83.
- (52) HALL E.T., Archaeometry, Oxford 3 (1960) 29.
- (53) HALL E.T., Archaeometry 4 (1961) 62.
- (54) HALL E.T., in Recent Advances in Conservation, Butterworths, London (1961) 29.
- (55) HALL E.R., ROBERTS G. Archaeometry 5 (1962) 28.
- (56) HANDBUCH DER PHYSIK, XXX et XXXII, Springer-Verlag - Berlin (1957).
- (57) HARRISSON G.R., Wavelength Tables M.I.T., John Wiley New-York (1948).
- (58) HONERJAGER-SOHN M., KAISER H., Spectrochim. Acta 2 (1944) 396.
- (59) HORNBLLOWER A.P., Archaeometry 6 (1963) 37.
- (60) International Tables for X-Ray Crystallography III, Kynoch Press, Birmingham (1962).
- (61) KAISER H., Spectrochim. Acta 1 (1941) 477.
- (62) KAISER H., Spectrochim. Acta 3 (1948) 159.

- (63) KNOX R., *Archaeometry*, Oxford, 6 (1963) 43.
- (64) LANGSTROTH G.O., MC RAE D.R., *Canad J. Rest. A* 16 (1938) 16.
- (65) LOPEZ DE AZCONA J.M., JIMENO Martin L., *Spectrochim. Acta IV* (1951) 265.
- (66) MANDELSTAM S., *Spectrochimica Acta* 15 (1959) 255.
- (67) MARECHAL J.R., 17^e Congrès du G.A.M.S. Paris (1954) 347.
- (68) MEGGERS W.F., *J.O.S.A.* 31 (1941) 42.
- (69) MEUNIER M.L., *Publ. G.A.M.S.* (1960) 45.
- (70) MICHEL G., *Bull. Soc. Chim. Belge* 58 (1949) 395.
- (71) MICHEL P., *La Spectrographie d'émission*. Armand Colin, Paris (1953) 58.
- (72) MILBOURN M., HARTLEY H.E.R., *Spectrochim. Acta III* (1948) 320.
- (73) MOORE Ch., *Atomic energy levels*, National Bureau of Standards, Circular 467.
- (74) MOORE Ch., *A. Multiplet Table of Astrophys. Interest, I*, Princeton (1945)
- (75) NACHTRIEB N.H., *Principales and Practices of Spectrochim. Analysis*. Mc Graw-Hill, New-York (1950) 208 et suivantes.
- (76) ORGAN R.M., in *The Scientist and Archaeology*, Phoenix House, Londres (1963) 141.
- (77) PHELINE J.M., CASTRO R., 10^e Congrès du G.A.M.S. (1948) 109.
- (78) PHILIBERT J., *J. de Physique*, 24 (1963) 430.
- (79) FICON M., BOUCHER S., CONDAMIN J., *Gallia* 1966 (sous presse).
- (80) FICON M., *D.E.S.*, LYON 1958.
- (81) PIERUCCI M., *Rev. Univ. Min.* 15 (1959) 375.
- (82) PINTA M., *Recherche et Dosage des Eléments Traces*, Dunod Paris (1962).

- (83) PLENDERLEITH H.J., The Conservation of Antiquities and Works of Art, Oxford Univ-Press, London 1962.
- (84) PRICE W.J., 15è Congrès du G.A.M.S. (1952) 263.
- (85) RAVETZ A., Archaeometry 6 (1963) 46.
- (86) RENAUD M., Publication du G.A.M.S. (1964) 305.
- (87) RICHARDS E.E., AITKEN M.J., Archaeometry 2 (1959) 53.
- (88) ROSE A.J. Tables et Abaques C.N.R.S. Paris (1957).
- (89) ROZSA J.T., Applied Spectroscopy 6 (1952) 13.
- (90) SALIN E., FRANCE-LANORD A., Gallia IV (1946) 278.
- (91) SCHWARZSCHILD., Astrophy.J., 11.89 (1900).
- (92) SHENSTONE A.G., Phys. Rev. 31 (1928) 321.
- (93) SHIRLEY H.T. OLFIELD A., KITCHEN H., J. Iron and Steel Inst. 166 (1950) 329.
- (94) SHUBIN L.D., CHAUDET J.H., Applied Spectroscopy 18 (1964) 137.
- (95) TERTIAN R., Colloque de Bruxelles, Philips (1964).
- (96) TOGEL K., Siemens - Zeitschrift 36 (1962) 597.
- (97) TWYMAN F., Metal Spectroscopy, C. Griffin, Londres 1951, 201-209.
- (98) TYLECOTE R.F., Metallurgy in Archaeology, Ed. Arnold London, 1962.
- (99) VAN CALKER J., WIENECKE R., Rapport d'étude N° 141 - Wirtschafts - und Verkehrsministeriums - Univ. de Münster.
- (100) WEILL A.R., Revue de Métallurgie, 49 (1952) 293.
- (101) WEILL A.R., Rev. Métall. 51 (1954) 459.
- (102) WEILL A.R., Rev. Métall. 57 (1960) 459.
- (103) WEILL A.R., Congrès de Spolète 1964.
- (104) WERNER O., RUDOLF W., Angew. Chem. 51 (1938) 899.

- (105) WOLBANK F., LUEG G., Zeitsch Metallkunde 32 (1940) 433.
- (106) X - RAY POWDER DATA FILE, Sets 1- 5, (1960).
- (107) ZAIDEL' A.N., PROKOF'EV V.K., RAISKII S.M., Tables des
raies spectrales, Pergamon Press, Londres (1961).



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Etude de la stabilisation des valeurs supérieures
du cobalt, du nickel et de l'argent.

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

G. DEJARDIN, Président

Jean BRACONNIER

R. PARIS)

P. MICHEL (Examineurs

R. RICARD (

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 27 Mai 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

L.M.D.

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Juillet 1966

